THÈSE

PRESENTEE A L'UNIVERSITE DE PARIS VI
POUR OBTENIR
LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES
PAR

Jean-Yves CHENARD
INGENIEUR ESPCI

Sujet de la thèse :

ACTIVATION DES LIAISONS MULTIPLES CARBONE-AZOTE PAR LES METAUX DE TRANSITION

APPLICATION A LA SYNTHESE ASYMETRIQUE D'α-AMINO-ACIDES

Soutenue le 13 décembre 1972 devant la Commission d'Examen

MM. les Professeurs G. CHAMPETIER — Président

H.B. KAGAN
J. LEVISALLES } *Examinateurs*

G. LEFEBVRE
H. KNOCHE } *Membres invités*

THÈSE

PRESENTEE A L'UNIVERSITE DE PARIS VI
POUR OBTENIR
LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES
PAR

Jean-Yves CHENARD
INGENIEUR ESPCI

Sujet de la thèse :

ACTIVATION DES LIAISONS MULTIPLES CARBONE-AZOTE PAR LES METAUX DE TRANSITION
APPLICATION A LA SYNTHESE ASYMETRIQUE D'α-AMINO-ACIDES

Soutenue le 13 décembre 1972 devant la Commission d'Examen

MM. les Professeurs G. CHAMPETIER — *Président*
H.B. KAGAN, J. LEVISALLES — *Examinateurs*
G. LEFEBVRE, H. KNOCHE — *Membres invités*

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

J'adresse mes remerciements respectueux à Monsieur le Professeur G. CHAMPETIER, Membre de l'Institut, pour la confiance qu'il m'a témoignée en acceptant la responsabilité de cette thèse et la présidence de ce jury.

Que Monsieur le Professeur H.B. KAGAN, M. G.LEFEBVRE, Maître de Recherches à l'Institut Français du Pétrole et M.H. KNOCHE, Directeur de la Recherche Chimie ELF-ERAP, soient ici vivement remerciés de l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail, ainsi que de leur participation au jury de cette thèse.

Je remercie Monsieur le Professeur LEVISALLES, d'avoir bien voulu faire partie de mon jury.

Je prie MM. Y. CHAUVIN et D. COMMEREUC de trouver ici l'expression de ma reconnaissance la plus vive. Ils ont permis par leur compétence, leurs conseils quotidiens et leur grande gentillesse, la réalisation de ce travail.

Je remercie mes camarades de laboratoire pour leur aide et l'ambiance sympathique qu'ils ont su créer.

La présente recherche a été effectuée dans les laboratoires de l'Institut Français du Pétrole, grâce au soutien financier de la Société ELF-ERAP. Je prie ces deux organismes de trouver ici l'expression de mes sincères remerciements.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550017_0028

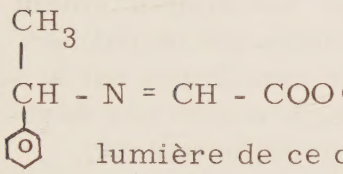
S O M M A I R E

	Pages
INTRODUCTION - RESUME	7
PLAN DE LA THESE	9
I.- GENERALITES	10
- Liaison C≡N	11
- Liaison C = N -	13
- Liaison C = O	16
II.- COMPLEXES DU CYANOFORMIATE D'ETHYLE AVEC LES DERIVES CARBONYLES DES METAUX DE TRANSITION	25
III.- COMPLEXES DE L' α-METHYLBENZYLIMINE DU GLYOXYLATE D'ETHYLE AVEC LES METAUX DE TRANSITION	45
IV.- SYNTHESE ASYMETRIQUE D' α AMINO-ACIDES A PARTIR DES COMPLEXES DE L'IMINE GLYOXYLIQUE	67
CONCLUSION	87

INTRODUCTION - RESUME

Le présent travail s'est fixé pour objectif la synthèse, par chimie de coordination, d' α-amino-acides optiquement actifs à partir de précurseurs possédant une double ou une triple liaison carbone-azote. Il s'agit schématiquement d'activer par complexation sur un métal de transition une liaison multiple carbone-azote en α d'un groupement carboxylique, puis d'additionner de façon stéréospécifique, sur l'atome de carbone de la liaison ainsi activée, un reste organique. La démarche suivie a consisté à transposer les différentes étapes généralement admises de la transformation catalytique ou stoechiométrique des oléfines ou des dérivés acétyléniques par coordination aux double ou triple liaisons carbone-azote.

Nous avons retenu pour notre étude, parmi les nitriles et les imines possédant le squelette de base des amino-acides, le cyanoformiate d'éthyle : $N\equiv C - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - O\,C_2H_5$ et l' α-méthylbenzylimine du glyoxylate d'éthyle :



. Ces composés s'apparentent formellement à la lumière de ce qui vient d'être dit, au propargylate d'éthyle et à l'acrylate d'éthyle respectivement.

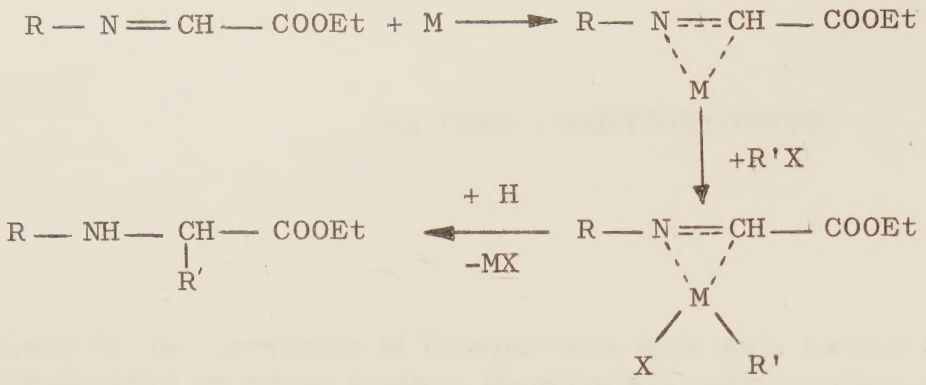
Les connaissances acquises en ce qui concerne la nature des complexes intermédiaires, isolés ou pressentis, des réactions des oléfines sur les métaux de transition, ont conduit à décomposer le problème en trois étapes :

1) - coordination de la liaison multiple carbone-azote sur le métal ;

2) - insertion dans la liaison carbone-azote d'un substituant lui-même éventuellement obtenu par activation d'une molécule organique par le même atome métallique ;

3) - destruction du complexe et libération du produit conduisant à l'amino-acide ;

ce qui peut se résumer, dans le cas de l'imine par exemple, par les équations suivantes :



Ce découpage met en évidence le rôle primordial du complexe initial. Nous avons plus particulièrement recherché, pour des raisons que nous détaillerons au début des généralités, une coordination latérale de la liaison multiple carbone-azote. La littérature n'en fournit que fort peu d'exemples. La première partie de notre travail a donc consisté à étudier dans quelles conditions d'environnement et avec quels métaux de transition peuvent se former et être isolés des complexes de l'imine et du nitrile choisis. Une similitude : dans des conditions favorables, le nitrile comme l'imine sont susceptibles de se coordiner latéralement. Une différence : le nitrile se comporte toujours alors comme un coordinat bidenté, le groupement ester intervenant dans la coordination, ce que nous n'avons jamais constaté avec l'imine. Ce comportement du nitrile, bien qu'intéressant, va à l'encontre du but poursuivi et les propriétés chimiques des complexes du nitriles n'ont pas permis de poursuivre dans la voie d'une synthèse d'amino-acides. Le comportement de l'imine s'est montré plus favorable. L'addition de certains nucléophiles : amines, alcools, ... sur la double liaison carbone-azote complexée est à rapprocher de certaines réactions analogues des oléfines. L'action des dérivés halogénés sur les complexes de l'imine, avec le fer principalement, semble encore plus intéressante, bien que nous n'ayons pu, pour l'instant, la rendre catalytique. Elle constitue une synthèse assez générale d'amino-acides classiques, que nous avons cherché à rendre asymétrique. L'existence sur l'imine d'un atome de carbone prochiral engendre, en effet, une asymétrie moléculaire par complexation latérale sur un métal de transition. Si l'imine utilisée est optiquement active, on obtient un mélange de deux diastéréoisomères que nous avons pu séparer. On constate en outre, un phénomène d'induction asymétrique favorisant, lors de la complexation, la formation préférentielle d'un des diastéréoisomères. L'attaque de chacun de ceux-ci par les dérivés halogénés conduit à la formation d'amino-acides optiquement actifs. L'étape stéréospécifique consiste en l'introduction du substituant du carbone en α et non en celle de l'hydrogène de ce même carbone, comme dans les synthèses usuelles. Ce mécanisme est formellement l'analogue de celui de la réaction décrite par FIAUD et KAGAN (1) lors de l'attaque des mêmes imines glyoxyliques par les dérivés magnésiens, lithiens et cadmiens.

PLAN DE LA THESE

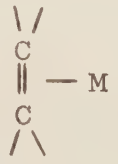
Nous avons rassemblé dans les généralités, les références concernant la coordination latérale des liaisons nitrile, imine et cétone. L'accent a été mis sur les données spectrales qui fournissent des informations sur les modes de coordination, mais dont l'interprétation est souvent délicate. Les trois chapitres suivants sont respectivement consacrés aux complexes du nitrile, à ceux de l'imine, et enfin à la réactivité de l'imine complexée.

Nous rappelons à la fin du chapitre III, l'origine de l'asymétrie moléculaire dans les complexes π des oléfines avec les métaux de transition. Nous avons transposé ces considérations aux liaisons carbone-azote. Les chapitres II, III, IV ont fait l'objet de publications préliminaires séparées. Nous évoquons en conclusion, les développements possibles offerts au stade actuel pour la poursuite de ce travail.

Chapitre I

GENERALITES

L'activation des oléfines et des dérivés acetyléniques par les métaux de transition est attribuable à leur mode particulier de coordination. Selon le modèle de DUNCANSON, CHATT, et DEWAR et indépendamment de l'hybridation sp^2 ou sp^3 des atomes de carbone, le métal se trouve dans le plan perpendiculaire (et symétrique) à l'axe de la liaison carbone-carbone. On parle alors de liaison π ou latérale :



La participation des électrons π à l'établissement du complexe se traduit par une diminution de la fréquence de la vibration d'élongation, diminution qu'on admet être liée à une diminution de l'ordre de la liaison, c'est-à-dire au passage d'une densité plus ou moins grande d'électrons des orbitales liantes aux orbitales anti-liantes. Le degré d'activation de la double liaison s'évalue donc commodément par le déplacement $\Delta\nu$ (C = C) de la bande de fréquence I R propre au système insaturé. Les composés possédant une double ou une triple liaison carbone-azote (ou carbone-oxygène) peuvent au contraire donner lieu à trois types de coordination :

1) - une coordination longitudinale de type σ ne mettant en jeu que le doublet électronique libre de l'atome d'azote ou d'oxygène et une orbitale vacante "s" du métal :

$$R - C \equiv N : M \quad \text{soit} \quad R - C \equiv N \longrightarrow M$$

C'est une interaction de type "dur" * ou polarisée que l'on trouve dans les complexes acide-base de Lewis classiques, dont les éléments ne peuvent contenir ni orbitale "d" vacante de basse énergie, ni système d'électrons π ;

2)- une coordination longitudinale mettant en jeu, non seulement les électrons σ d'un des atomes, mais qui donne en plus lieu à un recouvrement $p\pi - d\pi$;

$$R - C \equiv N \dashrightarrow M$$

* Dans l'échelle H S A B.

Cette coordination n'est pas directement liée à la basicité du coordinat (au sens "dur" du terme), mais dans le cas d'une basicité pratiquement négligeable, par exemple oxyde de carbone ou isonitrile (dont nous ne discuterons pas ici) elle se fait par l'atome de carbone et non plus par l'hétéroatome et est considérablement renforcée grâce à une action synergique :

$$N \equiv C \dashrightarrow M$$

3) - une coordination latérale de type oléfinique et répondant au modèle de DUNCANSON, CHATT et DEWAR :

le pouvoir donneur (ou basicité) de l'hétéroatome ayant pour seul effet de compenser dans une certaine mesure, la diminution de l'ordre de liaison due à la complexation.

Nous ne nous intéressons qu'aux deux derniers modes de coordination qui seuls, probablement, conduisent à un affaiblissement de la liaison multiple. On n'en connait en fait que peu d'exemples, tous relativement récents, qui ne constituent que des cas disparates difficiles à relier logiquement.

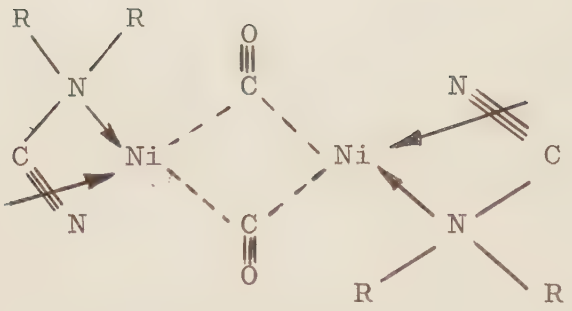
Liaison - C≡N

Dans la très grande majorité de leurs complexes avec les métaux de transition, les nitriles sont liés par le doublet de l'azote. En l'absence de renseignements R M N, de par la nature même de la liaison nitrile, le fait spectroscopique marquant de la coordination σ est une augmentation de la fréquence I R d'élongation de la triple liaison carbone-azote. Cette augmentation de 10 à 40 cm^{-1} s'observe sans exception dans le cas des nitriles. Les complexations latérales ou longitudinales avec recouvrement $p\pi - d\pi$ se traduisent au contraire par un abaissement de la fréquence I R d'élongation de la liaison nitrile. Cet abaissement peut varier considérablement en valeur absolue. Il est possible de dégager un certain nombre de facteurs qui semblent favoriser la coordination latérale.

a) - Effet de chélation

La présence d'un deuxième site de coordination à proximité de la fonction nitrile peut lui imposer un mode de coordination inhabituel.

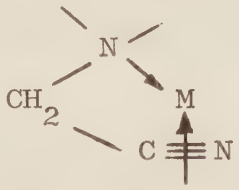
Les dialkylcyanamides ($R - \underset{\underset{R}{|}}{N} - C \equiv N$) réagissent sur le nickel carbonyle (2) pour donner un complexe auquel a été attribuée la structure suivante :



$\Delta\nu$ (C≡N) = - 200 à - 220 cm^{-1}
selon la nature de R

Les autres complexes de ces mêmes dialkylcyanamides (3)(4) présentent un effet hypsochrome (liaison par le doublet).

Les dialkylaminoacétonitriles se coordinent de façon analogue avec les dérivés carbonyles du Mo, W, Cr, Fe, Mn (5).



$\Delta\nu$ (C≡N) > - 100 cm^{-1}

Plus surprenante est l'existence du même effet bathochrome (- 10 à - 40 cm^{-1}) dans les complexes de type $Sn Cl_4 L$, $Ti Cl_4 L$ ... (6) dont le caractère dur est pourtant très marqué. L'importance de l'effet chélatant est confirmé par l'impossibilité de coordiner latéralement :

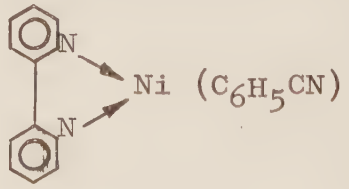
- le p-aminobenzonitrile (molécule rigide)
- le diméthylaminobutyronitrile (chaîne intermédiaire trop longue)

b) - Effet de "douceur" du métal

Les dialkylcyanamides ne se coordinent que par le doublet avec le Ni (II) (4). (On sait que la "douceur" du métal diminue quand son degré d'oxydation augmente).

L'adiponitrile dissout le chlorure cuivreux pour fournir deux complexes (7) Cu Cl . adiponitrile $\Delta\nu$(C≡N) = + 20 cm^{-1}
Cu . adiponitrile $\Delta\nu$(C≡N) = - 130 cm^{-1}

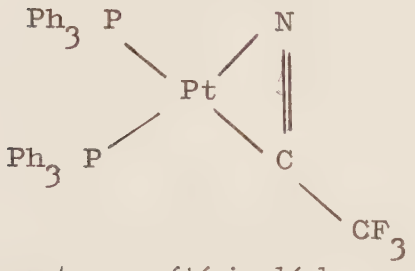
Là encore, la liaison se fait par le doublet de l'azote, si le degré d'oxydation n'est pas nul. On a décrit récemment (8) l'existence d'un complexe latéral du benzonitrile avec le nickel (0).



$\Delta\nu$ = - 150 cm^{-1}

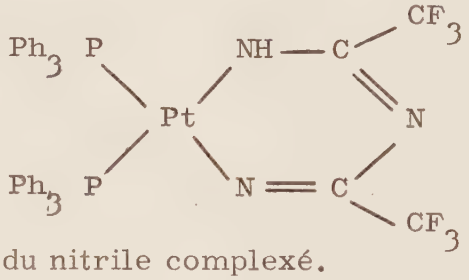
c) - Effet d'un substituant électroattracteur

Un effet de restitution considérable est observé dans le cas du trifluoro-acétonitrile (9) qui, en présence de Pt (0), conduit à une structure du type :



ν (C≡N) = 1 734 cm^{-1}

En outre, a été isolé le complexe :



preuve de la réactivité particulière du nitrile complexé.

La coordination longitudinale avec recouvrement p π d π est illustrée par les complexes de l'acétonitrile et du benzonitrile, diversement substitués avec le cobalt (0) ou le ruthénium (II) analogues des complexes à l'azote moléculaire (10). L'effet bathochrome ne dépasse pas 50 - 60 cm^{-1}, ce qui indique une moindre mobilisation de la liaison CN. On leur assigne, après étude aux rayons X, la structure :

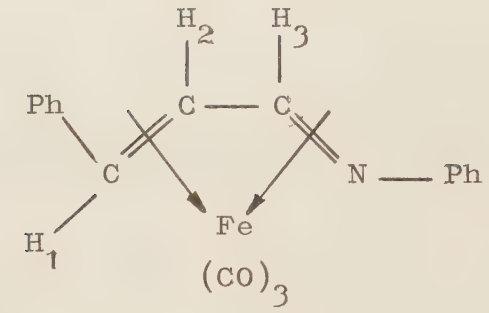
$$H\ (P\ Ph_3)_3\ \ Co \leftarrow N \equiv C - CH_3$$

Liaison $\rangle C = N -$

Nous n'envisageons pas ici les composés dont la double liaison fait partie d'un noyau à caractère aromatique (pyridine, phénantroline) et nous nous limiterons au cas des complexes dans lequel le métal présente un caractère de "douceur" marqué. L'existence d'une conjugaison entraînant la chélation s'est jusqu'à présent montrée nécessaire à la complexation latérale d'une fonction imine.

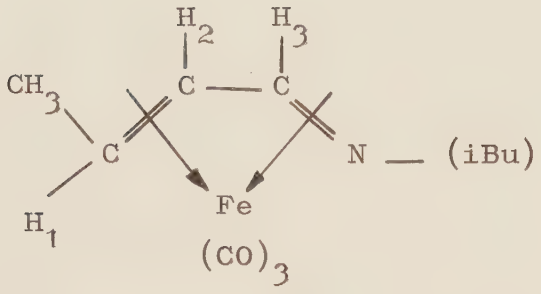
a) - ène-imines (monoaza - 1 butadiènes)

Ont été préparés (11) directement ou indirectement (par action de l'amine sur le complexe du ène-aldéhyde) les complexes suivants :



$\Delta\nu$ (C = C) = - 96 cm^{-1}

$\Delta\nu$ (C = N) = - 192 cm^{-1}



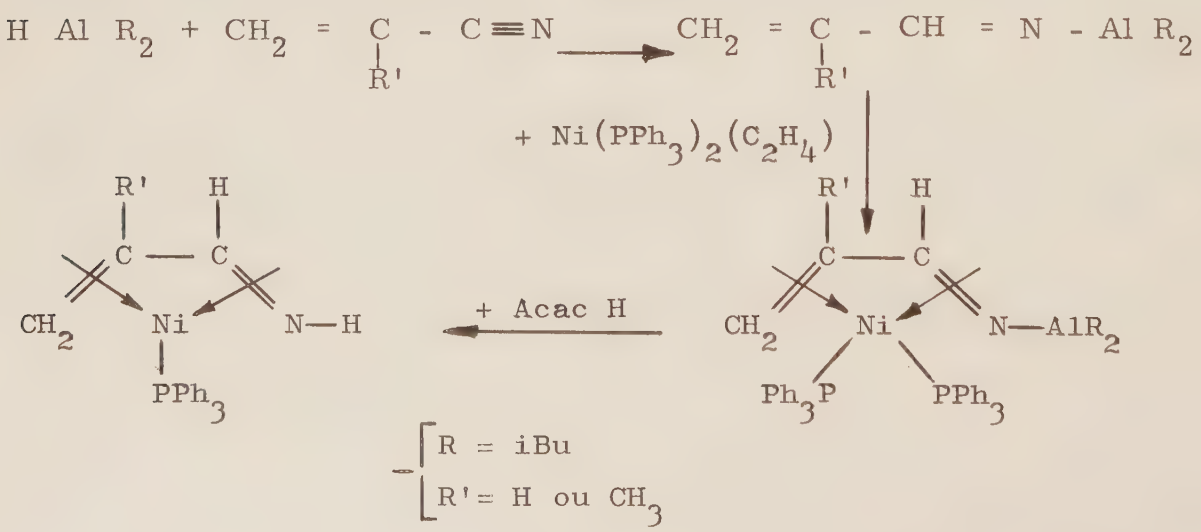
$\Delta\nu$ (C = C) = - 149 cm^{-1}

$\Delta\nu$ (C = N) = - 224 cm^{-1}

La complexation latérale est également soutenue par la R M N. Le déplacement vers les champs forts, dû à l'influence du métal, est général et atteint plusieurs p p m pour le proton H_1 - . La constante de couplage J_{12} est considérablement diminuée (comme pour le butadiène). L'étude au moyen des rayons X confirme cette structure (12) .

Une complexation latérale a été également postulée dans le cas des monoazabutadiènes cycliques toujours avec le fer (13) .

Un complexe analogue instable du Ni (0) et d'une imine non substituée a été préparé (14) à partir d'acrylonitrile par la succession des réactions suivantes :

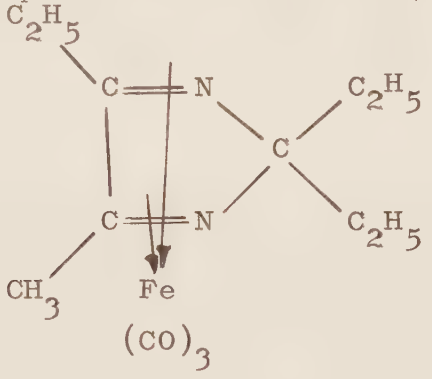


Ce dernier complexe réagit avec le butadiène pour donner de l'azacyclooctadiène et de l'azacyclododécatriène. Ceci constitue le seul cas actuellement connu d'insertion catalytique dans laquelle la liaison C = N se comporte comme une liaison C = C.

b) - α-diimines (diaza -1, 4 butadiène)

On connait un très grand nombre de complexes d'α-diimines avec le Fe (0) ou (II), le Co (II), le Ni (0) ou (II), le Cr, le W (15) (16) .

Dans tous ces complexes, on constate par rapport au coordinat libre un $\Delta\nu$(C = N) de - 50 à - 250 cm^{-1}. Malgré ce déplacement important, on admet que la coordination n'est pas du type latéral mais qu'elle se fait par le doublet de l'azote (déplacement des protons des N-méthylènes vers les champs faibles et symétrie C_{2V} montrée par I R). Par contre, les α-diimines cycliques (13) donnent lieu, en raison d'une géométrie favorable, à une complexation latérale (disparition de la bande CN).

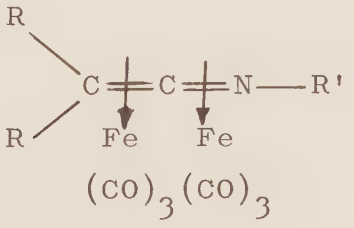


c) - Imines aromatiques

Il n'existe pas, semble t-il, de complexes simples des bases de SCHIFF avec les métaux dans un état "doux". La réaction se trouve compliquée en raison de l'existence d'un effet "ortho" qui conduit à la formation d'une liaison σ entre le métal et le carbone en position ortho du noyau aromatique (17) . Quand la position ortho est bloquée, il n'y a pas réaction.

d) - Cétènes - imines

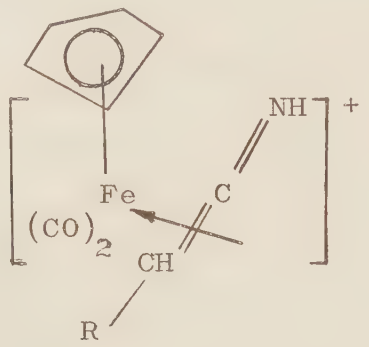
Par réaction sur $Fe_3(CO)_{12}$ les cétènes-imines conduisent aux composés (19) .



$$\left\{\begin{array}{l} R = C_6H_5 \\ R' = C_6H_5 \text{ , } CH_3 \end{array}\right.$$

Les protons se déplacent vers les champs forts en R M N.

Par protonation d'un complexe σ cyano -1 alkyle, GREEN (20) a obtenu de façon reversible un complexe cétène-imine :



auquel est attribué (par analogie avec la protonation des complexes allyliques) la structure d'un complexe π avec participation, soit de la liaison C = C , soit éventuellement de la liaison C = N.

Liaison C = O

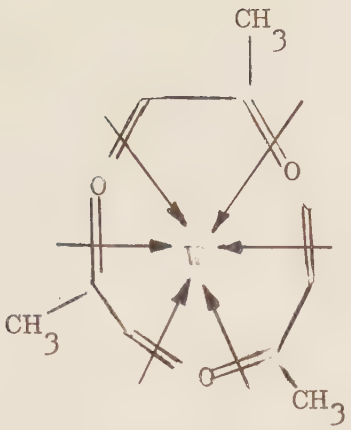
Nous n'envisageons également ici, que les complexes dans lesquels le métal se trouve dans un état suffisamment "doux" (ce qui exclut les complexes des β -dicétones par exemple). La complexation latérale n'est observée que lorsque la fonction cétone est conjuguée avec une double liaison carbone-carbone, ou qu'elle porte des substituants électro-attracteurs.

a) - Aldéhydes et cétones α-éthyléniques

- Par action de l'acroléine, du crotonaldéhyde et de la méthylvinylcétone sur le complexe : $(CH_3\ CN)_3\ Mo\ (CO)_3$ ont été isolés des complexes du type : $L_2\ Mo\ (CO)_2$ (21). Le complexe de l'acroléine est polymère avec acroléines pontants (insolubilité). La fréquence I R du C = O est abaissée de 120 à 150 cm^{-1}.

- Par action de la méthylvinylcétone sur $(CH_3\ CN)_3\ W\ (CO)_3$, KING (22) a obtenu le complexe : $(CH_2 = CH - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_3)_3\ W$.

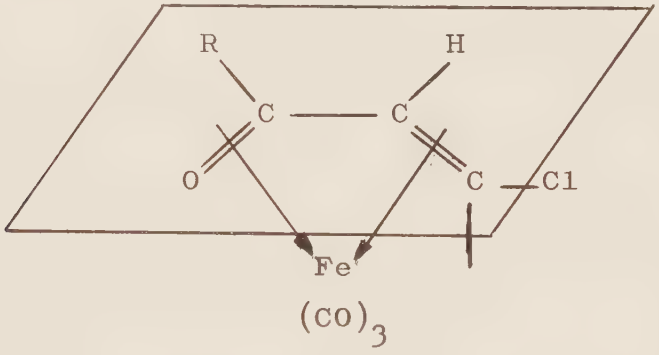
La structure suivante a été proposée :



$\Delta\nu$ (C = O) = - 187 cm^{-1}

Les protons vinyliques sont déplacés en R M N vers les champs forts.

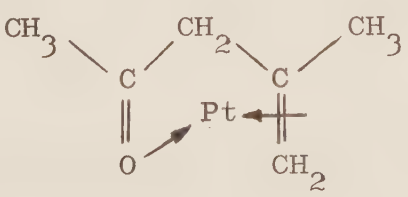
En chauffant le complexe (cinnamaldéhyde) Fe $(CO)_4$, où seule la la liaison oléfinique est coordinée, a été obtenu le complexe : Fe $(CO)_3$ (cinnamaldéhyde) (23) . Le proton aldéhydique est déplacé vers les champs forts sans que l'on sache avec certitude s'il s'agit d'une liaison par le doublet ou d'une complexation latérale. Les complexes de la phényl- et de la méthyl-β chlorovinylcétone présentent les mêmes caractéristiques (24) : diminution de fréquence I R, déplacement des protons vers les champs forts. La structure proposée est :



La phénylvinylcétone et le benzoylacrylate de méthyle réagissent de même.

L'acroléine réagit sur le nickel tétracarbonyle (25)(26) (27) pour fournir : Ni $(CH_2 = CH - CHO)_2$. Le déplacement $\Delta\nu$(C = O) = - 160 cm^{-1}, indique nettement la participation du carbonyle. Curieusement la liaison : C = C est peu touchée, $\Delta\nu$(C = C) = - 10 cm^{-1}.

Par action du chloroplatinate de sodium sur l'oxyde de mésityle (28) (29) ou sur l'isooxyde de mésityle (29) , on obtient un même complexe. La structure correcte semble être :



$\Delta\nu$ (C = O) = - 80 cm^{-1}

$\Delta\nu$ (C = C) = - 25 cm^{-1}

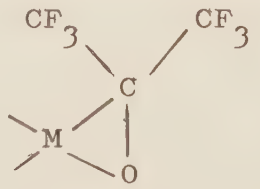
différente de celle proposée par WILKINSON (28) et malgré les déplacements I R.

Le chloropalladate de sodium réagit sur le dibenzylidène acétone. Le complexe Pd (Ph - CH = CH - C(=O) - CH = CH - Ph)$_2$ présente un $\Delta\nu$ (C = O) de - 31 cm^{-1} (30).

b) - Hexafluoroacétone

Comme dans le cas du trifluoroacétronitrile , la réactivité de l'hexafluoroacétone est à peu près unique en son genre (31) , (32) , (33).

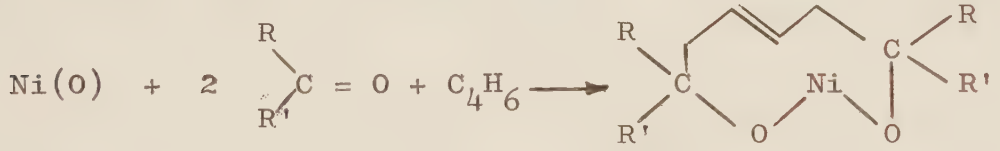
On connait divers complexes de structure :



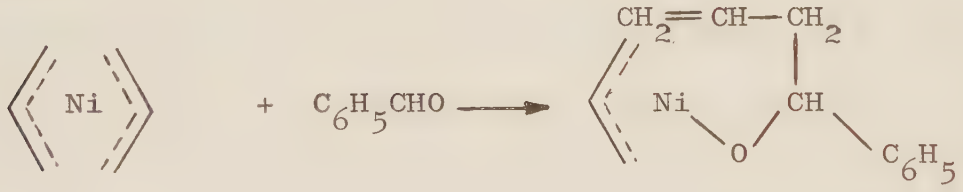
avec le nickel et le platine. L'existence de véritables liaisons σ n'est supportée que par l'absence de toute bande cétone en I R.

c) - Réactivité de la liaison C = O coordinée

On connait plusieurs cas d'ouverture de la liaison cétonique par le nickel (0). Ainsi (34) :



De même :



Cette revue met en lumière les difficultés que l'on rencontre dans l'interprétation des résultats spectroscopiques en terme de mode de coordination des hétéroliaisons. La cause en est la présence même de l'hétéroatome qui introduit une dissymétrie importante dans la liaison multiple. Les règles empiriques simples satisfaisantes pour les oléfines ne suffisent plus. Il est toutefois possible d'en tirer, pour notre travail, des conclusions de deux ordres.

En ce qui concerne le coordinat, le cyanoformiate d'éthyle et l'imine glyoxylique, sélectionnés comme on l'a vu pour d'autres raisons possèdent

une structure à priori assez favorable à la coordination latérale cherchée : la présence d'une double liaison C = O conjuguée avec la liaison multiple carbone-azote diminue en effet l'énergie des orbitales anti-liantes et favorise une restitution électronique (la liaison π est donc énergiquement favorisée). La liaison C = O constitue par ailleurs, un site potentiel de coordination et l'on vient de voir le rôle joué par la chélation. Cet avantage possède d'ailleurs une contre-partie : le risque d'activer le groupe ester, ce qui n'est évidemment pas souhaité.

En ce qui concerne le centre métallique, la recherche d'une coordination latérale et la nécessité d'obtenir des complexes stables incitent à choisir des accepteurs "doux". Les métaux carbonyles qui de par leur comportement chimique peuvent être considérés comme au degré d'oxydation nul doivent donc être favorables.

Nous rappelons ci-dessous pour terminer quelques unes des caractéristiques comparées des liaisons multiples carbone-carbone et carbone-azote telles qu'elles ont été discutées par SANDORFY (35).

	Distances internucléaires (Å)	Energies de liaison (Kcal)
C = C	1,338	145,8
C = N	1,30	147
C ≡ C	1,205	199,6
C ≡ N	1,16	212,4

Elles illustrent bien l'analogie possible entre ces liaisons.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Par exemple : J.C. FIAUD, H.B. KAGAN,
Tetrahedron 15, 1 019, (1971).

(2) H. BOCK ,
Angew. Chem. Internat. Ed. 1, 550 (1962)

H. BOCK, H. TOM DIECK ,
Chem. Ber. 99, 213 (1966).

(3) H. BOCK, H. TOM DIECK,
Z. Anorg. All. Chem. 345, 9 (1966).

(4) H.F. HENNEIKE, R.S. DRAGO,
Inorg. Chem. 7, 1908 (1968).

(5) S.C. JAIN, R. RIVEST,
Inorg. Chim. Acta 3, 249 (1969)

(6) S.C. JAIN, R. RIVEST,
Inorg. Chem. 6, 467 (1967).

(7) N.V. LAPPO, K.I. PETRON, O.N. TEMKIN, R.M. FLID,
Russ. J. Inorg. Chem. 13, 892 (1968).

(8) M. UCHINO, S. IKEDA,
J. Organometal. Chem. 33, 41 (1971).

(9) W.J. BLAND, R.D.W. KEMMIT, I.W. NOWELL, D.R. RUSSELL,
Chem. Comm. 1 065 (1968).

(10) A. MISONO, Y. UCHIDA, M. HIDAR, T. KUSE,
Chem. Comm. 208 (1969)

P.C. FORD, R.E. CLARKE,
Chem. Comm. 1 109 (1968).

R.E. CLARKE, P.C. FORD,
Inorg. Chem. 9, 227 (1970).

(11) S. OTSUKA, T. YOSHIDA, A. NAKAMURA,
Inorg. Chem. 6, 20 (1967).

(12) A. DE CIAN, R. WEISS,
Chem. Comm. 348 (1968)

(13) H. TOM DIECK, H. BOCK,
Chem. Comm. 678 (1968).

(14) B. BOGDANOVIC, M. VELIC,
Angew. Chem. Internat. Ed. 6, 803 (1967).

(15) H. BOCK, H. TOM DIECK,
Angew. Chem. Internat. Ed. 5, 520 (1966).

(16) H. BOCK, H. TOM DIECK,
Chem. Ber. 100, 228 (1967).

(17) N.M. BAGGA, W.T. FLANNIGAN, G.R. KNOX, P.L. PAUSON,
J. Chem. Soc. (C) 36 (1968).

(18) B. BOGDANOVIC, M. VELIC,
Résultats non publiés (1968).

(19) S. OTSUKA, A. NAKAMURA, T. YOSHIDA,
J. Organometal. Chem. 7, 329 (1967).

(20) J.K.P. ARIYARTINE, M.L.H. GREEN,
J. Chem. Soc. 2 976 (1963).

(21) D.P. TATE et Coll.
Inorg. Chem. 4, 1 323 (1965).

(22) R.B. KING, A. FRONZAGLIA,
Chem. Comm. 9, 274 (1966).

(23) K. STARK, J.E. LANCASTER, H.D. MURDOCH, E. WEISS,
Z. Naturforschung 196, 284 (1964).

(24) A. NESMEYANOV et Coll.
Bull. Acad. Nauk. S S S R Ser-Khim 1 145 (1968).

(25) G.N. SCHRAUZER,
J. Am. Chem. Soc. 81, 5 310 (1959).

(26) G.N. SCHRAUZER,
J. Am. Chem. Soc. 82, 1 008 (1960).

(27) H.P. FRITZ, G.N. SCHRAUZER,
Chem. Ber. 94, 650 (1961).

(28) G.W. PARSHALL, G. WILKINSON,
Inorg. Chem. 1, 896 (1962).

(29) R.D. GILLARD, B.T. HEATON, M.F. PILBROW,
J. Chem. Soc. 354 (1970).

(30) Y. TAKAMASHI et Coll.
Chem. Comm. 1 065 (1970).

(31) J. BROWNING et Coll.
J. Chem. Soc. (A) 20 (1969).

(32) B. CLARKE et Coll.
J. Chem. Soc. (A) 167 (1968).

(33) J. ASHLEY-SMITH et Coll.
J. Chem. Soc. (A) 3 019 (1969).

(34) G. WILKE,
Brev. français 1 543 086

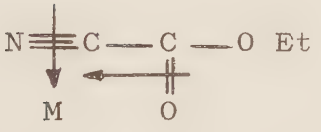
(35) C. SANDORFY,
The Chemistry of the carbon-nitrogen double bond,
S. PATAI Ed. Interscience (1970).

Chapitre II

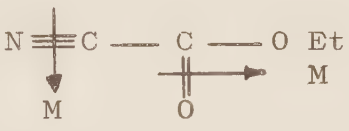
COMPLEXES DU CYANOFORMIATE D'ETHYLE AVEC LES DERIVES CARBONYLES DES METAUX DE TRANSITION*

Introduction

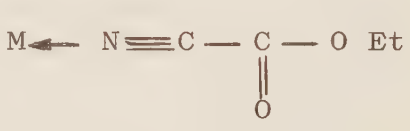
Nous avons eu recours pour essayer d'activer la triple liaison carbone-azote du cyanoformiate d'éthyle, $C_2H_5O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C\equiv N$, aux dérivés, carbonyles le plus souvent, du molybdène, du tungstène, du chrome, du manganèse, du fer, du nickel et du rhodium . Ces métaux ont été principalement sélectionnés en fonction de la bibliographie que l'on vient de lire. Nous avons pu isoler des complexes dans la majeure partie des cas. Le point le plus remarquable est le caractère π - liant extrêmement énergique du cyanoformiate d'éthyle, plus important même que celui d'un carbonyle. C'est ainsi que le remplacement des six CO des métaux du groupe VI, connu pour être très difficile, s'obtient ici aisément. La présence d'une conjugaison avec la fonction ester en semble responsable pour une bonne part. Dans le seul des complexes obtenus, qui ne fasse pas appel à une coordination de l'ester, la fonction nitrile est clairement liée par le doublet de l'azote (Schéma III). Dans tous les autres cas, le nitrile ester se comporte comme une base bidentée, (Schémas I et II), soit sur le même atome métallique, soit sur deux atomes



I



II



III

voisins (nitriles pontants). Ce comportement original est à l'origine des propriétés défavorables des complexes du cyanoformiate d'éthyle : caractère souvent polymérique, insolubilité, inertie chimique. Ainsi s'expliquent les difficultés rencontrées dans la caractérisation de certains complexes (que nous signalons à plusieurs reprises dans le texte). On constate, en outre, une forte tendance à la coupure de la liaison carbone-carbone centrale sous l'action des agents protoniques, ce qui se traduit par un dégagement d'acide cyanhydrique fréquemment constaté. La complexation latérale ne conduit donc pas

* C.R. Acad. Sc. Paris 273, 1 469 (1971).

à une ouverture de la liaison nitrile et il ne semble pas que le cyanoformiate d'éthyle puisse être un précurseur intéressant pour une synthèse d'acides aminés par coordination.

Complexes du molybdène (VI B)

En chauffant au reflux du n-heptane un équivalent de molybdène hexacarbonyle en présence d'un peu plus de trois équivalents de cyanoformiate d'éthyle (que nous abrègeons en C F E), on dégage les six équivalents d'oxyde de carbone en environ quinze heures. La solution, homogène au début de la réaction, laisse précipiter peu à peu un solide foncé. Le dégagement gazeux qui se révèle à l'analyse chromatographique ne contenir que de l'oxyde de carbone est uniforme en fonction du temps (Fig. 1), après une période d'induction variable. On a arrêté la réaction à différents stades sans pouvoir isoler de composé partiellement substitué.

$$n\ Mo\ (CO)_6 + 6n\ C\ F\ E \longrightarrow \left[Mo\ (C\ F\ E)_3\right]_n + 6n\ CO$$

Le rendement est de l'ordre de 100 %. Le complexe noir obtenu est insoluble dans les solvants usuels, sauf dans l'acétonitrile, dans l'acétone et l'acétylacétone, (ces deux derniers oxydant le complexe). Son point de fusion est supérieur à 250 °C. Sa solubilité partielle dans l'acétonitrile permet de séparer une fraction insoluble d'une fraction soluble. Les déterminations de masse moléculaire par tension de vapeur, effectuées sur cette dernière, indiquent un hexamère par rapport au motif de base Mo $(C\ F\ E)_3$, fourni par l'analyse élémentaire. Les autres propriétés des fractions solubles et insolubles sont rigoureusemeent identiques, ce qui suggère une fraction insoluble polymère avec nitriles pontants. La bicoordination latérale est soutenue par le spectre I R (Fig. 2). Rappelons que la bande de vibration d'élongation C≡N du C F E libre (en trait fin Fig. 2) ressort à 2 260 cm^{-1}, la bande ester à 1 740 cm^{-1}. Cinq bandes d'importance très inégale apparaissent dans le cas du complexe dans la région des 2 000 cm^{-1}. Ces bandes sont attribuées au nitrile coordiné latéralement. La confusion avec des bandes carbonyles peut être écartée : les traces de molybdène carbonyle résiduaire sont soigneusement éliminées par sublimation sous vide, l'analyse élémentaire et le traitement par l'iode dans la pyridine au reflux confirment l'absence de tout C≡O résiduel. Le déplacement vers les basses fréquences dépasse donc 300 cm^{-1}. La raie acyle est déplacée dans le même sens d'environ 30 cm^{-1}. La multiplicité des bandes nitriles est par ailleurs l'indice d'un édifice moléculaire compliqué, d'un faible degré de symétrie et va donc dans le même sens que les mesures de masses moléculaires. Ainsi sans doute s'explique l'impossibilité où nous nous sommes trouvé d'obtenir des cristaux bien formés. Le complexe est sensible à l'humidité et dégage lentement, même conservé sous argon, de l'acide cyanhydrique. Il est possible de déplacer chimiquement une faible quantité du cyanoformiate d'éthyle à l'aide de coordinats énergiques comme l'$\alpha\alpha'$ bipyridyle ou l'o-phénantroline. Seule une étude

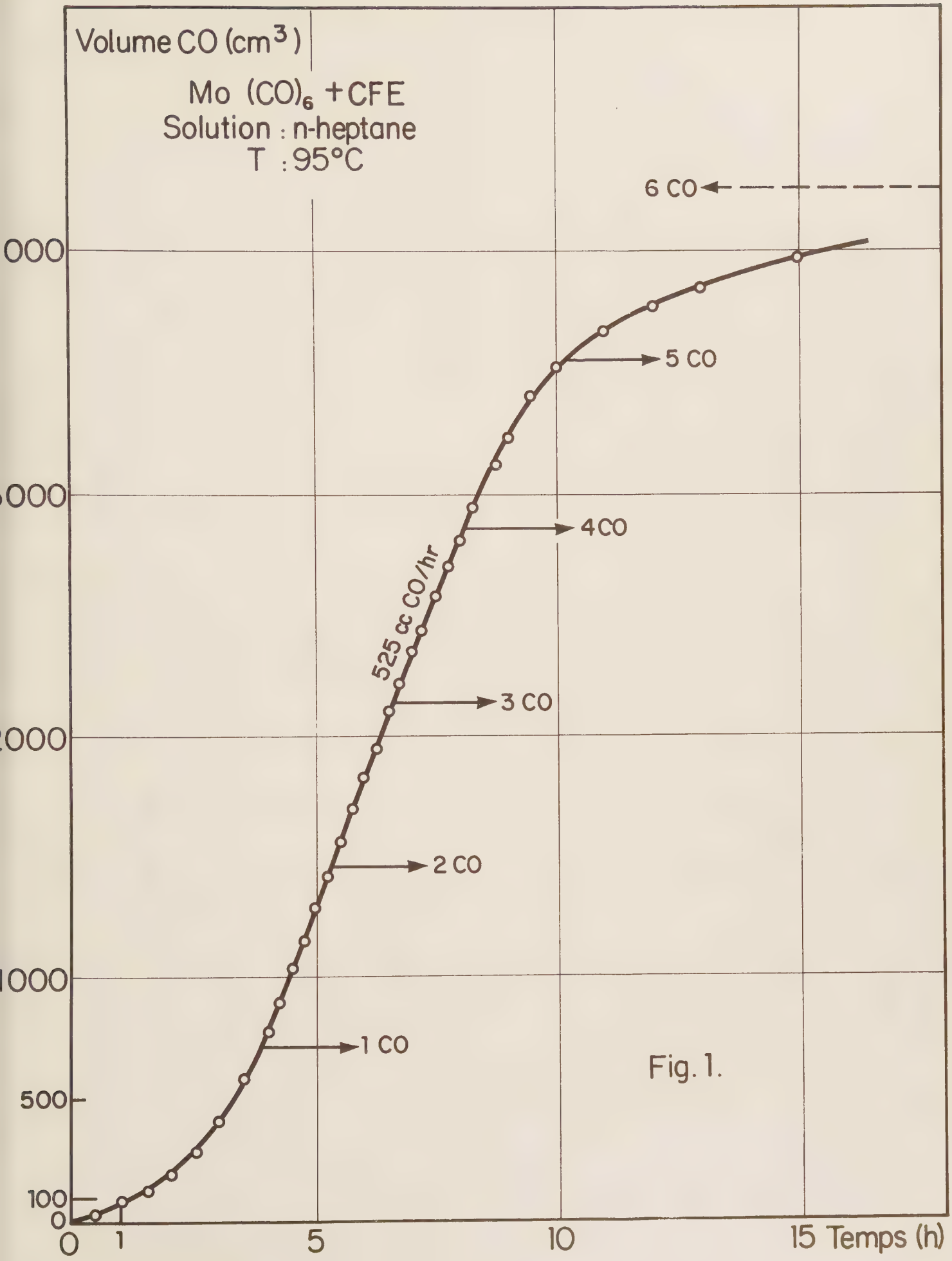
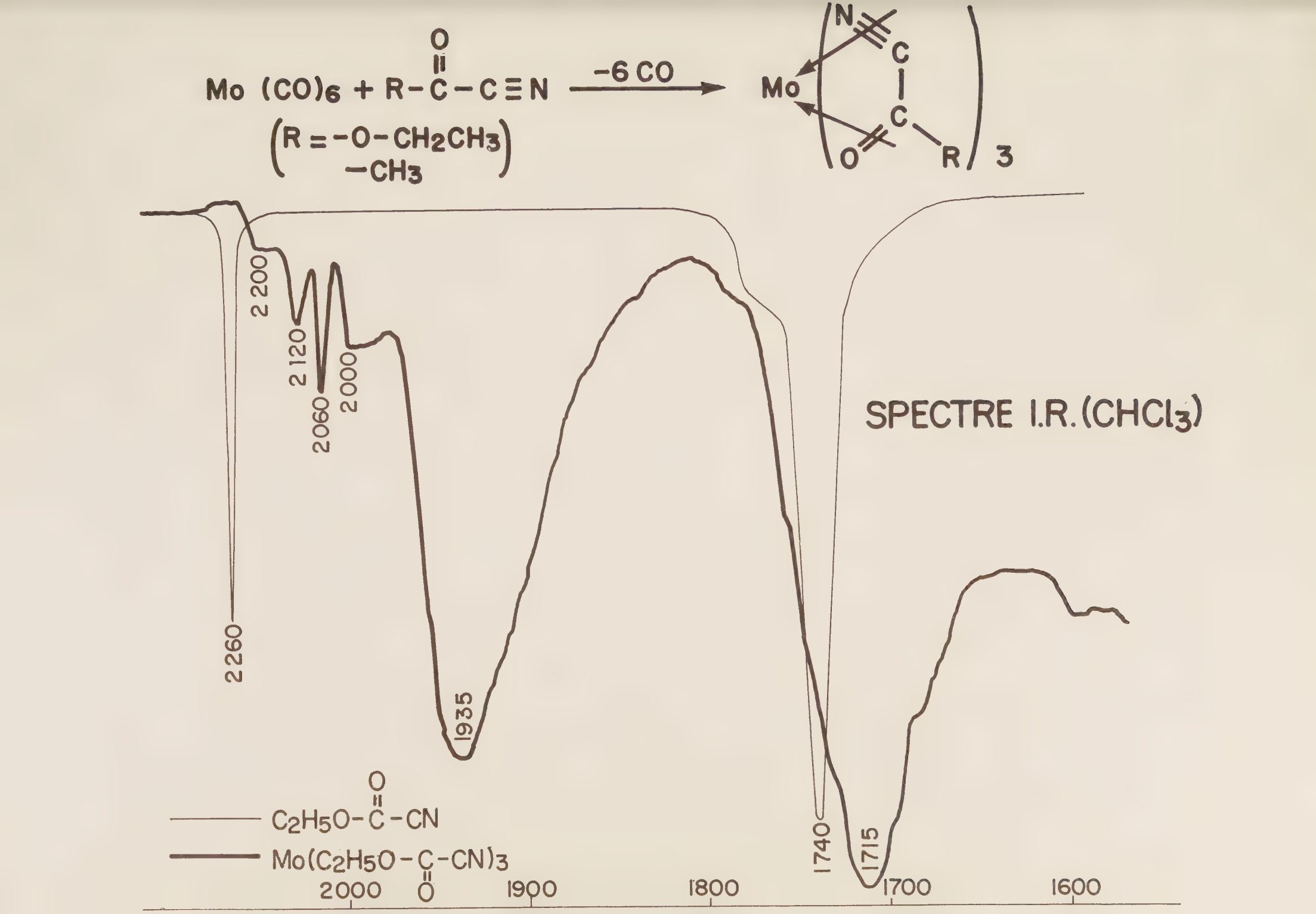

Volume CO (cm³)
Mo (CO)₆ + CFE
Solution : n-heptane
T : 95°C
6 CO
5 CO
4 CO
3 CO
2 CO
1 CO
525 cc CO/hr
000
000
000
000
500
100
0
0
1
5
10
15 Temps (h)

Fig. 1.


Mo (CO)6 + R-C(=O)-C≡N
(R = -O-CH2CH3, -CH3)
-6 CO
Mo
N
C
C
O
R
3
SPECTRE I.R. (CHCl3)
2260
2200
2120
2060
2000
1935
1740
1715
C2H5O-C(=O)-CN
Mo(C2H5O-C(=O)-CN)3
2000
1900
1800
1700
1600

aux rayons X permettrait d'établir la structure spatiale détaillée de ce complexe. Nos résultats suggèrent nettement une structure dans laquelle trois liaisons carbone-azote et trois liaisons carbone-oxygène sont liées " π " sur chaque atome de molybdène. Le métal resterait ainsi un molybdène zérovalent hexacoordiné comme dans le molybdène carbonyle de départ. Cette synthèse peut être sans inconvénient conduite dans l'acétonitrile ou dans le toluène. Nous avons pu mettre en évidence dans ce dernier cas, par spectrographie de masse, qu'il subsistait du toluène dans le complexe, quelles que soient les opérations de purification : il s'agit sans doute d'un phénomène d'inclusion, par effet de "cage" dû à la structure polymère du complexe, qui explique les écarts constatés dans les analyses élémentaires.

Un complexe identique a été obtenu par action du C F E en masse sur le σ-méthyl π-cyclopentadiènyl tricarbonyl molybdène. Les propriétés physiques, I R en particulier, sont identiques à celles du tris(cyanoformiate d'éthyle) molybdène.

Nous avons fait réagir le nitrile pyruvique, $CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - C\equiv N$, sur le molybdène hexacarbonyle. Ce nitrile a la même structure que le C F E et nous a permis de vérifier que le groupe éthoxy C_2H_5O- n'intervenait pas dans la coordination. La vitesse de la réaction étant trop faible au reflux de l'heptane (avancement de 20 % en 12 heures), la synthèse a été conduite au reflux du nitrile dans la décaline. En chauffant dans ces conditions 3,5 équivalents de nitrile pyruvique et un équivalent de molybdène carbonyle, on obtient le dégagement des six CO en cinq heures. Le dégagement gazeux est, comme précédemment, uniforme pendant la majeure partie de la réaction. Un complexe noir précipite peu à peu :

$$n\ Mo(CO)_6 + 3n\ CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CN \longrightarrow 6n\ CO + \left[Mo\left(CH_3 - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - CN\right)_3\right]_n$$

Le rendement est voisin de 100 %. Ses propriétés rappellent celles qui viennent d'être décrites : point de fusion supérieur à 250 °C, insolubilité, même structure de raies nitrile en I R. La principale bande nitrile apparaît à 1 930 cm^{-1} ($\Delta\nu C\equiv N$) = - 290 cm^{-1}), la raie acyle, large vers 1700 cm^{-1} ($\Delta\nu(C = O)$ = - 20 cm^{-1}). Le complexe est également sensible à l'humidité et dégage de l'acide cyanhydrique. Le spectre de masse a mis en évidence le trimère du nitrile, de l'acide acétique et de l'acide cyanhydrique. Le traitement à l'o-phénantroline a permis de caractériser de l'acide acétique (provenant de l'hydrolyse du nitrile pyruvique). Ce complexe est donc moins stable que celui du C F E. La tendance (défavorable) à la coupure de la liaison C - C est encore accentuée. Le mode de coordination des deux nitriles semble donc tout à fait analogue et le groupe éthoxy n'y joue qu'un rôle assez faible. Il est à noter d'ailleurs que la bande à 1 250 cm^{-1} (correspondant à la simple liaison carbone-oxygène - C - O C_2H_5) du C F E n'est pas déplacée dans l'ensemble des complexes étudiés.

Il nous a semblé intéressant de vérifier si le bromure de cyanogène Br - C≡N, était susceptible de réagir sur le molybdène hexacarbonyle de façon comparable. Le doublet électronique de l'halogène permettrait, à

priori, de concevoir une bi-coordination simultanée sur le nitrile et sur l'halogène. La réactivité particulière du bromure de cyanogène fait qu'il n'en est rien.

On chauffe au reflux du n-heptane un équivalent de molybdène hexacarbonyle avec 3,2 - 3,5 équivalents de bromure de cyanogène. Ce dernier a tendance à se sublimer en début de réaction et est renvoyé dans la solution grâce à un réfrigérant à siphon. Le dégagement gazeux, correspondant à 5,7 équivalents de CO se poursuit pendant vingt heures de chauffage. Le produit de la réaction est un solide insoluble noir. Le spectre infrarouge présente une raie nitrile dédoublée à 2 200 - 2 120 cm^{-1} de part et d'autre de la raie nitrile initiale (2 187 cm^{-1}). La raie à 2 200 cm^{-1} pourrait être l'indice d'une liaison par le doublet de l'azote ($\Delta\nu(C\equiv N) = +\ 13\ cm^{-1}$). L'analyse élémentaire dénote à la fois une coupure du bromure de cyanogène et une hydrolyse importante du complexe, qui d'ailleurs est sensible à l'air et dégage de l'acide cyanhydrique. Même après correction, pour tenir compte de la présence d'eau, les chiffres ne correspondent pas à une formule simple et l'écart avec la formule attendue $M^{o}\ (Br\ CN)_3$ reste important. Il s'agit sans doute d'un produit non stoechiométrique à structure complexe.

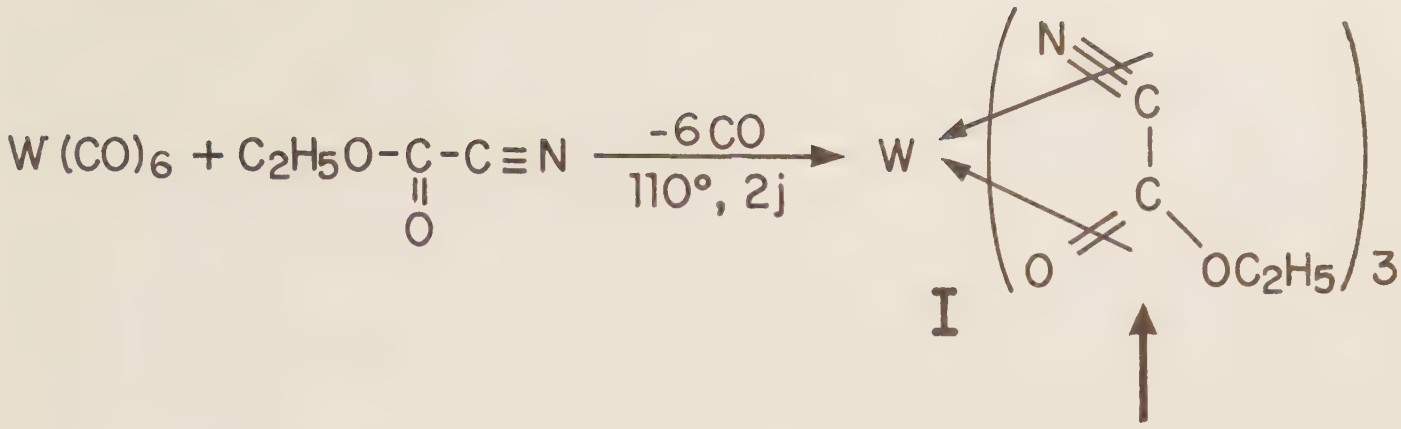
Complexes du tungstène (VIB)

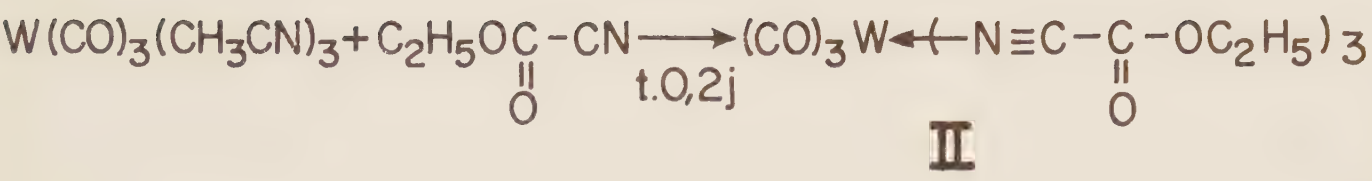
Le tungstène hexacarbonyle, $W\ (CO)_6$, réagit d'une façon tout à fait analogue au molybdène carbonyle. La réaction demande toutefois deux jours pour arriver à son terme, en raison de la moindre réactivité des dérivés du tungstène. Le cyanoformiate d'éthyle, en le chauffant au reflux dans la décaline, substitue les six CO du tungstène carbonyle. Le dégagement gazeux a l'allure habituelle. Le complexe est récupéré sous forme de précipité, de couleur foncée, insoluble dans les solvants usuels (solubilité partielle dans l'acétonitrile). Le spectre I R (en haut Fig. 3) présente la structure attendue de raies nitriles : quatre raies de faible intensité dans la région des 2000 cm^{-1}, une raie intense à 1 902 cm^{-1} ($\Delta\nu(C\equiv N) = -\ 360\ cm^{-1}$). La raie acyle, large, à 1 720 cm^{-1} ($\Delta\nu(C=O) = -\ 20\ cm^{-1}$) est toujours assez peu déplacée. La réaction s'écrit donc :

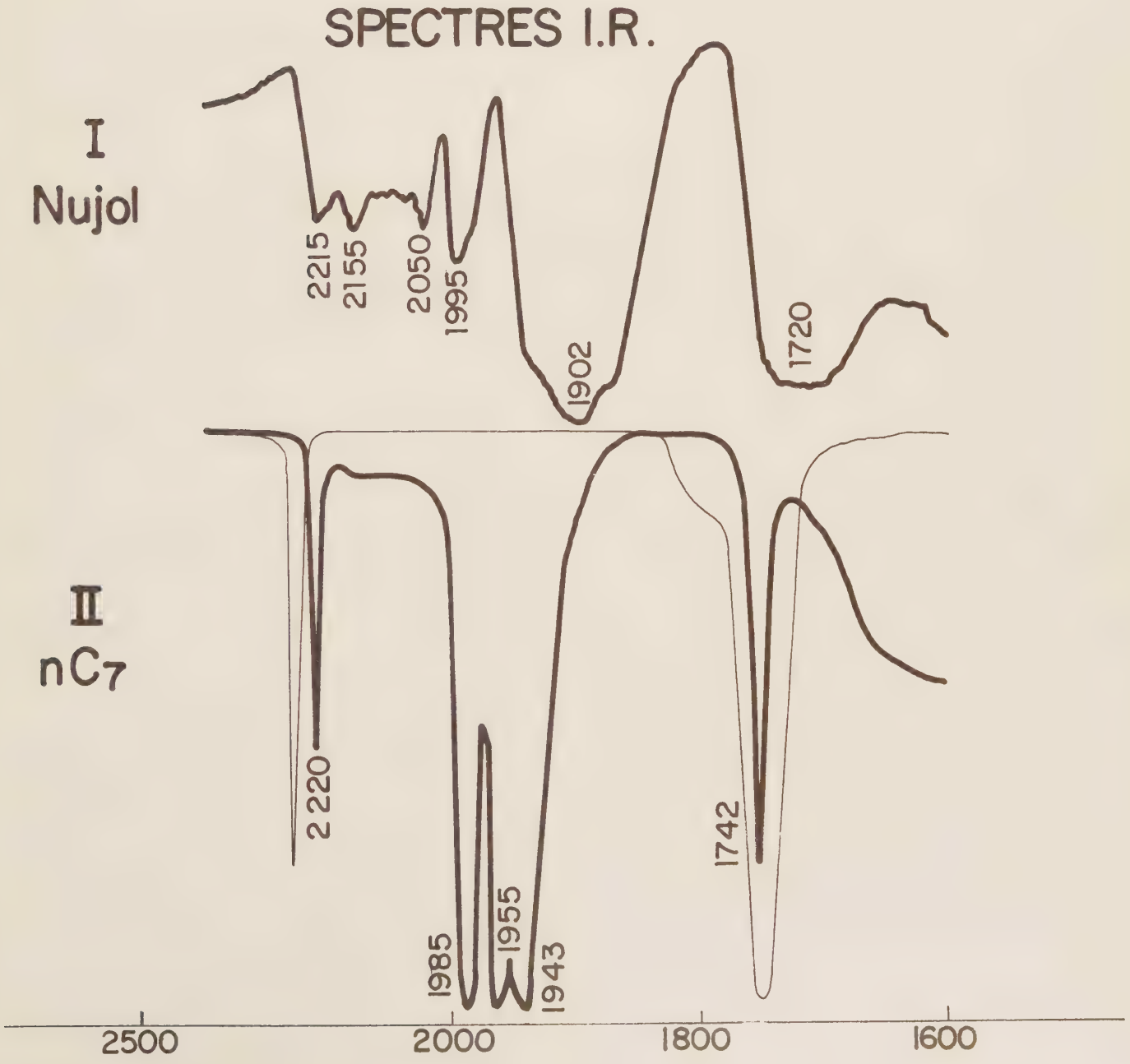
$$n\ W\ (CO)_6 + 3n\ CFE \longrightarrow 6n\ CO + \left[W\ (CFE)_3\right]_n \quad \text{Rendement } 100\%$$

Le spectre de masse décèle, là encore, le trimère du nitrile. L'analyse élémentaire confirme l'absence de CO résiduels, le rapport C/H/N étant celui du C F E pur.

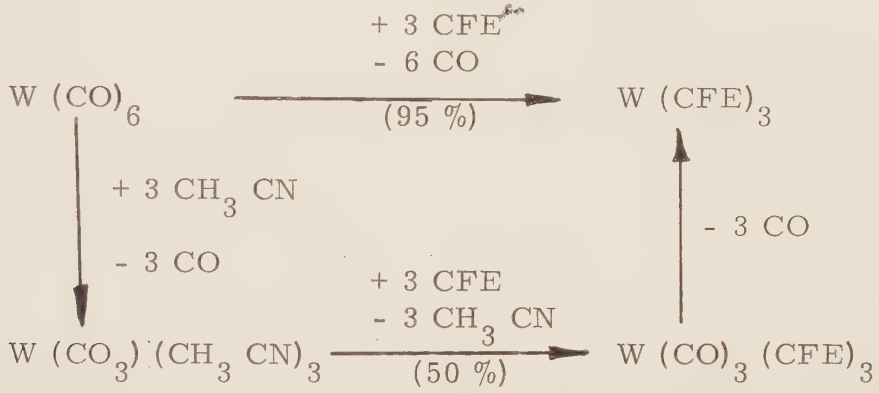
L'action du C F E sur le trisacétonitrile tricarbonyl tungstène : $W\ (CO)_3\ (CH_3CN)_3$, est essentiellement différente. En agitant, à température ambiante dans l'heptane, 3,5 équivalents de C F E et un équivalent de trisacétonitrile tricarbonyle tungstène, on constate que le composé de départ (insoluble dans l'heptane) se dissout peu à peu. La solution vire en même temps au rouge sans dégagement d'oxyde de carbone. En filtrant pour éliminer


W(CO)6 + C2H5O-C(=O)-C≡N
-6 CO
110°, 2j
W
N
C
C
O
OC2H5
3
I


W(CO)3(CH3CN)3 + C2H5OC(=O)-CN
t.0,2j
(CO)3W
N≡C-C(=O)-OC2H5
3
II


SPECTRES I.R.
I
Nujol
2215
2155
2050
1995
1902
1720
II
nC7
2220
1985
1955
1943
1742
2500
2000
1800
1600

le composé de départ et en reprenant au pentane, on cristallise par refroidissement un complexe jaune or avec un rendement de l'ordre de 50 %. Le spectre infrarouge est totalement différent des précédents (en bas Fig. 3). Il est par contre, fort proche de celui du nitrile libre : raie nitrile unique à 2 220 cm^{-1} (dans l'heptane), 2 240 cm^{-1} (dans le Nujol), soit un déplacement très faible, trois raies carbonyles confirmant la présence des carbonyles de départ, raie acyle enfin à 1 742 cm^{-1} ($\Delta\nu$(C = O) $\simeq$ O là encore). Ce complexe est extrêmement sensible à l'air et se décompose en quelques heures, même scellé sous vide et à 0° , pour donner un composé noir avec dégagement d'oxyde de carbone. Ce produit de décomposition a été identifié par son spectre I R comme étant le tris (cyanoformiate d'éthyle) tungstène précédemment décrit. Bien que l'on n'ait pu obtenir d'analyse élémentaire satisfaisante de ce composé, en raison de son instabilité, il semble que par opposition aux caractéristiques spectrales rencontrées dans les complexes précédents, on ait affaire à une coordination σ par le doublet de l'azote sans participation de l'ester. On peut résumer les deux réactions comme suit :



La forte tendance du C F E à se coordiner latéralement est ainsi illustrée d'une manière frappante par la grande instabilité de l'unique complexe σ que nous ayons isolé.

Complexe du chrome (VI B)

Le chrome hexacarbonyle étant extrêmement sublimable, la préparation a été conduite en ampoule scellée. On chauffe un équivalent de chrome hexacarbonyle avec quatre équivalents de cyanoformiate d'éthyle à 160 °C pendant 10 heures. On récupère le complexe sous forme d'une poudre brune soluble dans les solvants polaires. Le spectre I R comporte une raie nitrile unique à 2 220 cm^{-1} ($\Delta\nu$(C$\equiv$N) = - 40 cm^{-1}), une raie acyle vers 1725 cm^{-1} ($\Delta\nu$(C = O) = - 15 cm^{-1}). Il est intéressant de noter que, là encore, les six carbonyles ont été substitués. Le nitrile est par contre très probablement lié par le doublet de l'azote : la fréquence d'absorption I R est à rapprocher de celle du tris (cyanoformiate d'éthyle) tricarbonyle tungstène que nous venons de décrire. L'analyse élémentaire ne correspond pas à la formule que l'on pouvait attendre Cr $(CFE)_3$. Le taux d'azote en particulier, supérieur à la valeur calculée pour cette formule, est même plus élevé que dans le nitrile pur. Il faudrait donc admettre, dans ce cas, qu'il y a eu coupure au moins partielle du C F E avec libération des groupes - CN. L'origine en est à rechercher, soit dans l'instabilité du complexe du chrome, soit dans les conditions trop rigoureuses de sa préparation.

Complexes du manganèse (VII B)

Dans le cas du manganèse, comme dans celui du fer que nous examinons à la suite, l'action du C F E ne conduit pas au remplacement total des carbonyles. Nous avons constaté, pour un certain nombre des complexes que nous allons maintenant décrire, des écarts sensibles dans les analyses élémentaires. Les raisons en sont doubles : l'insolubilité totale des composés est à l'origine d'un phénomène d'inclusion, dans la maille du complexe, de molécules de solvant qui sont mises en évidence par spectrographie de masse. Il est, par ailleurs, acquis dans certains cas que nous signalons, que le nitrile se décompose pour une raison mal élucidée. Il suffit pour s'en convaincre d'examiner les taux d'azote qui sont parfois plus élevés dans le complexe que dans le nitrile de départ. Les formules que nous proposons dans ces conditions, surtout dans le cas du nickel, ne doivent donc être considérées que comme des hypothèses vraisemblables.

En chauffant au reflux de l'heptane, un équivalent de dimanganèse décacarbonyle avec six équivalents de C F E, on substitue en quarante heures sensiblement quatre carbonyles par atome métallique. Le dégagement est uniforme. Le solide formé précipite sous forme d'une poudre brun orangé seulement soluble dans les solvants très polaires (D M F, D M S O). Le traitement par l'iode dans la pyridine confirme la présence d'un carbonyle résiduel par atome de manganèse. Le spectre I R présente, à côté de deux raies carbonyles, une bande nitrile à 2 120 cm^{-1} ($\Delta\tilde{\nu}(C\equiv N) = -120\ cm^{-1}$). La bande acyle, de son côté, est abaissée de 90 cm^{-1} ($\Delta\tilde{\nu}(C=O) = 1\,650\ cm^{-1}$). La bande de fréquence de déformation métal-carbone est également bien visible : $\delta(M - C\equiv O) = 650\ cm^{-1}$. La présence d'un unique carbonyle par manganèse semble ainsi bien établie. La formule brute peut alors s'écrire en tenant compte de l'analyse élémentaire $Mn(CO)(CFE)_2$, le nitrile ester étant lié à la fois par la liaison carbone-azote et la liaison carbone-oxygène. La règle des dix huit électrons exigerait toutefois une structure dimère avec liaison métal-métal comme dans le $Mn_2(CO)_{10}$ de départ, ce qui justifierait la présence de deux raies carbonyles en I R :

$$Mn_2(CO)_{10} + 4\ CFE \longrightarrow 8\ CO + \left[(CO)\,Mn\,(CFE)_2\right]_2$$

Rendement 90 %

Nous avons également étudié l'action du C F E sur le π-cyclopentadienyl tricarbonyl manganèse. La réaction a été conduite dans l'heptane à température ambiante sous irradiation U V. Le rendement est faible par suite de la formation sur les parois du tube d'un dépôt opaque. Le mélange évaporé est introduit à l'abri de l'air sur une colonne d'alumine. Le produit de départ est élué au pentane, puis, au moyen de chlorure de méthylène, on récupère un complexe violet foncé (rendement voisin de 40 %) soluble dans tous les solvants usuels (sauf les alcanes). Son spectre I R met en évidence le π-cyclopentadienyle. Il comporte deux raies carbonyles. La raie

nitrile est identifiée à 2 200 cm^{-1} ($\Delta\nu(C\equiv N) = -60\ cm^{-1}$), l'acyle à 1700 cm^{-1} ($\Delta\nu(C=O) = -40\ cm^{-1}$). La présence du cyclopentadiène est confirmée en RMN, avec un déplacement chimique de $\tau = 5,85$ ppm (C_6D_6, τTMS = 10). La détermination de masse moléculaire n'a pu être effectuée par suite d'une décomposition partielle en solution. Le spectre de masse fournit par contre un ensemble de pics correspondant à une molécule (π-C_5H_5) Mn (CO) (CFE) et à ses fragments. Les déplacements en IR sont donc moins importants dans le cas du manganèse que dans celui du molybdène ou du tungstène, sans doute en raison de la présence d'un CO résiduel. Nous suggérons une bicoordination latérale du nitrile-ester, en même temps qu'une structure dimère avec une liaison métal-métal qui explique la présence de deux raies carbonyles en infra-rouge. Cette structure, déjà postulée dans le complexe précédent, semble raisonnable, le manganèse (à nombre d'électrons impair) étant entouré de coordinats à nombre pair d'électrons.

$$2\ \underset{(CO)_3}{Mn} + 2\ CFE \longrightarrow 4\ CO + \left[(C_5H_5)\ Mn\ (CO)\ (CFE)\right]_2$$

Complexes du fer (VIII A)

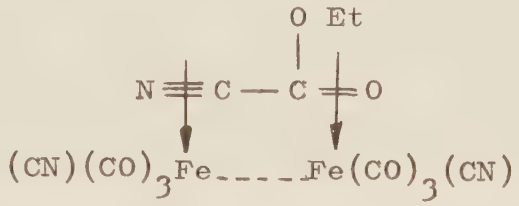
En chauffant en masse le fer pentacarbonyle dans un excès de CFE, à 80 - 90 °C, on constate un faible dégagement d'oxyde de carbone (0,7 CO par rapport au fer engagé). La poudre brune qui précipite peu à peu au cours de la réaction, est absolument insoluble dans les solvants usuels. Le rendement ne dépasse pas 25 %. Le spectre IR, à la différence de ce que nous venons de voir avec le manganèse, ne comporte qu'une raie carbonyle à 2 020 cm^{-1}. La raie à 2 120 cm^{-1} est attribuée au nitrile coordiné : ($\Delta\nu(C\equiv N) = -140\ cm^{-1}$), celle à 1 625 cm^{-1} à l'acyle ($\Delta\nu(C=O) = -115 cm^{-1}$). Les raie nitrile et acyle du CFE libre, très peu intenses sont néammoins présentes dans ce spectre malgré toutes les purifications. Une structure Fe (CO) $(CFE)_2$ analogue à celle du manganèse semble très probable et est, d'ailleurs, en accord satisfaisant avec l'analyse élémentaire. Cette structure serait ici monomère, la règle des 18 électrons étant satisfaite. La comparaison avec le complexe du manganèse pourrait ainsi être considérée comme une confirmation de l'attribution, dans ce dernier cas, des deux bandes carbonyles à une structure dimère. La bicoordination latérale semble probable :

$$Fe\ (CO)_5 + 2\ CFE \longrightarrow 4\ CO + Fe\ (CO)\ (CFE)_2$$

La réaction sur le difer ennéacarbonyle se fait dans le benzène à température ambiante en présence d'un léger excès de CFE. La solution vire au brun et un précipité apparait. La réaction est terminée en trois jours à 25 °C ou en trois heures à 50 °C. Il n'y a pas de dégagement gazeux. Le rendement en poids est de l'ordre de 30 %. Le complexe est une poudre brune, insoluble dans les solvants usuels. Le spectre IR comprend une raie nitrile à 2 120 cm^{-1} et une raie acyle, large, à 1 680 cm^{-1}, soit respectivement des abaissements de 140 et 60 cm^{-1}. La zone des 2 000 cm^{-1} comporte

quatre raies carbonyles mal résolues à 2 080, 2 040, 1 990, 1 950 cm^{-1}. Il est intéressant de noter que dans ce cas l'analyse élémentaire, qui correspond à une formule brute $Fe_2\ C_{12}\ H_{13}\ O_8\ N_3$, décèle une coupure du nitrile-ester malgré la douceur des conditions opératoires. D'autre part, compte tenu du rendement, chaque atome de fer porte encore trois carbonyles au minimum, puisqu'il n'y a pas eu de dégagement gazeux (Schéma : $2\ Fe_2\ (CO)_9 \longrightarrow 3\ Fe\ (CO)_5 + Fe\ (CO)_3\ L$).

Nous suggérons la formule suivante :



qui pourrait éventuellement comporter une liaison métal-métal supplémentaire. Cette structure satisfait au spectre IR et à l'analyse élémentaire. Elle semble préférable à la formule ionique :

$$\left[Fe\ (CO)_4\right]^{2-} \quad \left[Fe\ (C\ F\ E)_3\right]^{2+}$$

transposée des amines que nous proposions dans notre publication : la fréquence IR des carbonyles d'un tel complexe ne devrait pas dépasser : 1 800 cm^{-1} et l'écart avec l'analyse est par trop important. Seule l'étude aux rayons X, à condition d'obtenir des cristaux, ce qui nous a été impossible, permettrait de résoudre le problème.

Complexes du rhodium (VIII B)

On chauffe, dans l'éthanol absolu, le trichlorure de rhodium trihydraté en présence d'un excès de C F E à 50°C. La solution, initialement rouge sombre, se décolore peu à peu, et en cinq heures vire au jaune clair avec formation d'un précipité. Le solide ocre clair récupéré est totalement insoluble dans la plupart des solvants. Le spectre IR se compose essentiellement d'une raie nitrile à 2 190 cm^{-1} et d'une raie acyle à 1 690 cm^{-1} (avec un épaulement vers 1 740 cm^{-1}). La liaison - C - O - à 1 230 cm^{-1} reste inchangée. Le spectre de masse ne fournit aucun renseignement, le produit ne se volatilisant pas. Les micro analyses ne sont pas reproductibles, les rapports Rh/Cl en particulier, n'étant pas constants. On est ainsi amené à admettre la présence d'acide chlorhydrique libre dans le milieu, ce qui laisse peu de chance d'arriver à une formule définie.

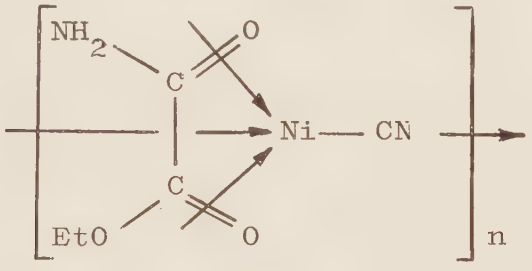
Complexes du nickel (VIII C)

Nous les décrivons brièvement pour mémoire. Ces complexes s'hydrolysent très facilement et nous n'avons pu obtenir d'analyse élémentaire correcte:

il est toutefois à noter, que dans ce cas encore, les quatre carbonyles sont déplacés.

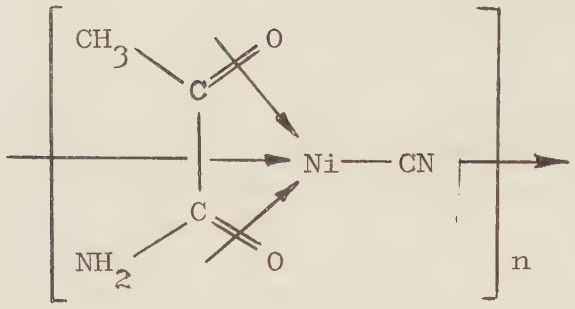
La réaction du nickel tétracarbonyle se fait en chauffant doucement le C F E au reflux du nickel carbonyle en excès. Il est nécessaire de chauffer au bain d'huile pour éviter la décomposition brutale du produit en fin de réaction. Dans ces conditions, les quatre CO sont déplacés en environ sept heures. Le composé obtenu est une poudre ocre brune, insoluble dans l'heptane et les solvants usuels. Le spectre I R possède une raie nitrile à 2 190 cm^{-1}, la raie acyle apparait à 1 650 cm^{-1}, très élargie ($\Delta\nu$(C = O) = - 90 cm^{-1}). On remarque également la présence de liaisons N-H (ou O-H) assez abondantes. L'analyse élémentaire ne correspond pas du tout à la formule attendue Ni $(C\ F\ E)_2$ et fournit la formule brute : Ni $C_5\ H_6\ N_2\ O_3$. Il est aisé de se rendre compte que le nitrile s'est fragmenté en examinant le pourcentage relatif carbone-azote. On est encore amené à admettre la présence de groupe cyanures.

Nous proposons, en l'absence d'autres renseignements, la structure polymère ci-dessous qui satisfait aux résultats expérimentaux et a le mérite de convenir également dans le cas du nitrile pyruvique décrit ci-après :



Cette formule suppose une hydrolyse hypothétique du nitrile complexé. Nous avons tenté, sans succès, de dimériser le propylène à l'aide de ce complexe, en présence d'éthérate de BF_3, par analogie avec les complexes nickel-acroléine qui sont dimérisants en présence de chloro-diéthyl aluminium.

Le nitrile pyruvique réagit avec le nickel tétracarbonyle dans des conditions tout à fait comparables. Le dégagement des carbonyles est stoechiométrique en six heures environ. La manipulation doit être arrêtée un peu avant la fin pour éviter une précipitation métallique. Le complexe est une poudre ocre, insoluble dans les solvants usuels. Le spectre I R possède une raie nitrile à 2 140 cm^{-1} et une raie acyle, large à 1 600 cm^{-1}. On note, là encore, la présence de bandes N-H (ou O-H) assez intenses. Le nitrile pyruvique s'est décomposé comme l'indique l'analyse élémentaire. La formule brute Ni $C_4\ H_5\ O_2\ N_2$ pourrait encore s'expliquer par une structure polymère analogue à la précédente.



Le bromure de cyanogène avec lequel nous espérions isoler un complexe Ni (Br - CN)$_2$, ne réagit pas comme prévu. On dégage 3,1 équivalents d'oxyde de carbone en vingt quatre heures au reflux du nickel carbonyle. La poudre brune, insoluble, obtenue accuse par dosage complexométrique du nickel, une masse de 122 par atome gramme de nickel. L'analyse élémentaire semble indiquer qu'il y a eu hydrolyse (présence de 1,8 % d'hydrogène, soit 16 % d'eau) et que le bromure de cyanogène s'est coupé. L'existence de composés d'association du type Br_2 .. Br CN a d'ailleurs été rapportée et il nous a été impossible d'avancer une structure vraisemblable. Signalons enfin, que dans ces trois derniers cas, on a constaté des écarts atteignant plusieurs %, selon les préparations, dans les analyses élémentaires.

Le C F E ne réagit à aucune température avec le chlorure cuivreux.

PARTIE EXPERIMENTALE

Tous les essais ont été faits à l'abri de l'air en atmosphère d'argon. Les spectres I R ont été enregistrés, dans le Nujol (sauf mention spéciale), sur des appareils Perkin-Elmer, modèle 21 ou 457. La dispersion dans le Nujol est effectuée en boîte à gants. Les mesures de masse moléculaire sont faites sur un "Osmomètre" à pression de vapeur Mechrolab 301 A.

Coordinats

Le cyanoformiate d'éthyle, préparé par déshydratation à l'anhydride phosphorique de l'oxamate d'éthyle (Schuchardt) ou d'origine commerciale est redistillé sur $P_2 O_5$ avant usage et possède les caractéristiques suivantes :

- liquide incolore $d_4^{20} = 1,0034$ $Eb_{760} = 115,6\ °C$
- spectre I R $\nu (C\equiv N) = 2\ 260\ cm^{-1}$ $\nu (C = O) = 1\ 740\ cm^{-1}$

Le nitrile pyruvique, obtenu par redistillation sur $P_2 O_5$ du produit Schuchardt est un liquide incolore très hydrolysable.

$Eb_{760} = 92\text{-}3\ °C$

- Spectre I R : $\nu (C\equiv N) = 2\ 240\ cm^{-1}$ $\nu (C = O) = 1\ 722\ cm^{-1}$

Le bromure de cyanogène Prolabo a été utilisé tel quel.

Métaux

Les dérivés carbonyles non substitués et le trichlorure de rhodium sont des produits commerciaux. Seul, le difer ennéacarbonyle a été préparé au laboratoire par irradiation U V d'une solution de $Fe(CO)_5$ dans l'acide acétique glacial (1).

Le trisacétonitrile tricarbonyl tungstène se prépare par chauffage direct du $W(CO)_6$ dans l'acétonitrile.

Le σ-méthyl π-cyclopentadiényl tricarbonylmolybdène a été préparé selon KING (2). Le π-cyclopentadienyl tricarbonylmanganèse provient d'Alfa Inorganics. Les solvants ont été séchés et distillés sous argon avant usage.

Action du C F E sur le molybdène hexacarbonyle

On chauffe un mélange de 2,7 g (10 mmol.) de $Mo(CO)_6$ et 3,3 cm^3 (33,0 mmol) de C F E au reflux du n-heptane (20 cm^3) pendant une quinzaine d'heures. Le solide est filtré, lavé à l'heptane, séché et chauffé sous un vide de 0,5 mmHg à 70 - 80 °C pour sublimer les traces éventuelles de $Mo(CO)_6$ de départ. Le rendement est de 95 %.

Point de fusion : > 250 °C

Spectre I R : (cm^{-1}) : 2 980 (m), 2 200 (w), 2 120 (w), 2 060 (w), 1 935 (s), 1 715 (s), 1 368 (m), 1 090 (m), 1 015 (m), 855 (m), 765 (m).

Analyse élémentaire	Mo %	N %
Exp.	24,1	10,2
Calculé pour $Mo(CFE)_3$	24,4	10,7

Masse moléculaire de la fraction soluble comprise entre 2 390 et 2 440. Le traitement par I_2/pyridine ne provoque aucun dégagement gazeux.

Action du nitrile pyruvique sur le molybdène hexacarbonyle

On chauffe un mélange de 2,7 g (10 mmol.) de $Mo(CO)_6$ et 2,5 cm^3, (35 mmol) de nitrile pyruvique au reflux de la décaline (20 cm^3) pendant cinq heures. Le solide est filtré, lavé au cyclohexane puis chauffé sous vide comme ci-dessus. Le rendement atteint 95 %.

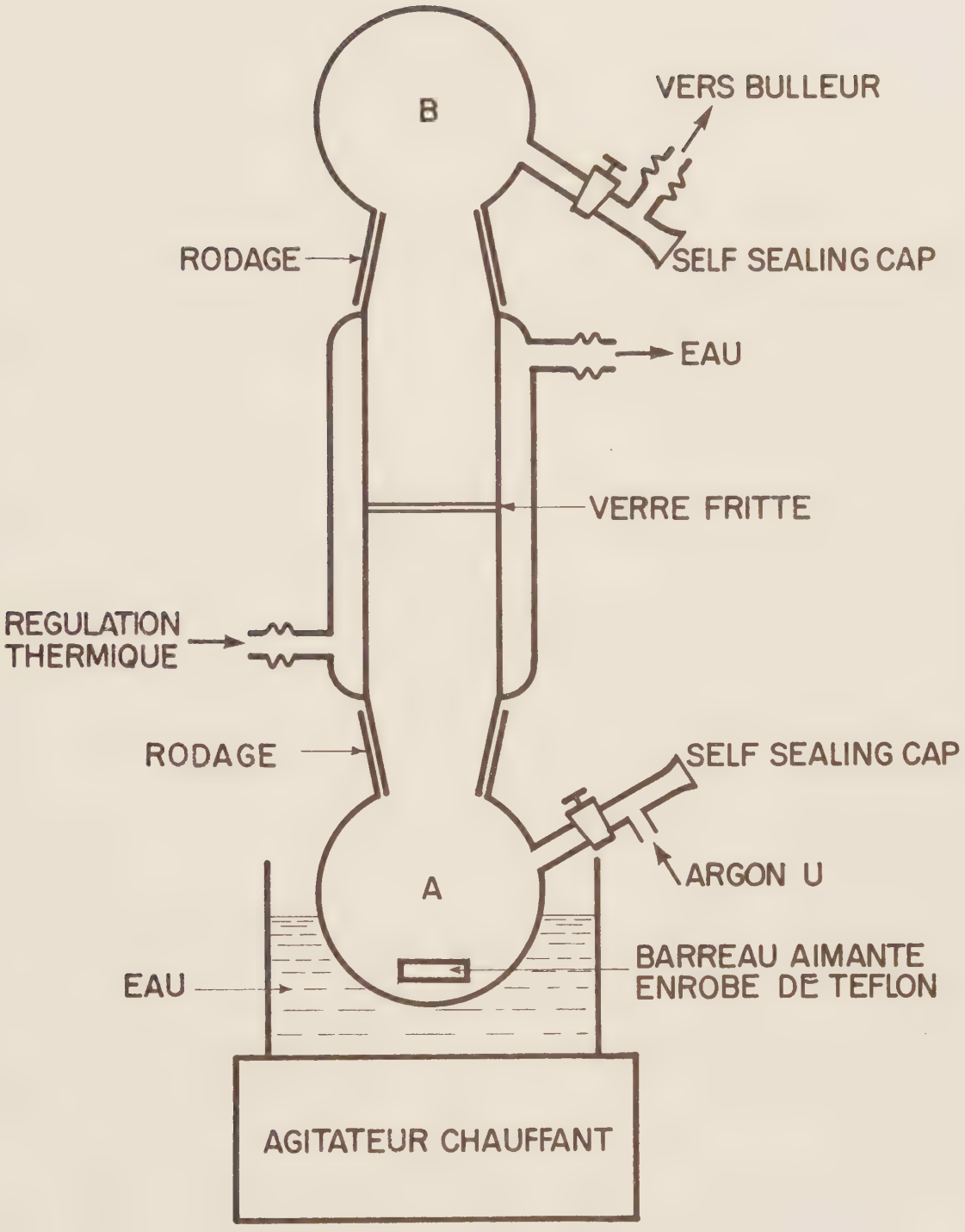
Point de fusion : > 250 °C

Spectre I R : (cm^{-1}) : 2 200 (w), 2 100 (w), 1 985 (w), 1 930 (s), 1 700 (br), 1 160 (w), 1 010 (w), 720 (m).

Analyse élémentaire N % exp. 12,5 % (Cal. pour MoL_3 13,5 %) décroissant avec le temps.

Action du bromure de cyanogène sur le molybdène hexacarbonyle

On chauffe 2,7 g (10 mmol.) de $Mo(CO)_6$ et 4 g (38 mmol.) de bromure de cyanogène au reflux du n-heptane (20 cm^3) pendant 24 heures. Le solide est lavé à l'heptane et soumis à une sublimation.



DISPOSITIF D'ISOLEMENT DES COMPLEXES

Spectre I R : (cm^{-1}) : 2 200 (m), 2 120 (m)

Analyse élémentaire	C %	H %	N %	Mo %	Br %
Exp.	6,28	0,9	6,55	23,3	53
Calculé pour $Mo(BrCN)_3$	8,7	0	10,1	23,2	57
Corrigé pour 9% H_2O	6,95		7,2	26,4	58

Action du cyanoformiate d'éthyle sur le tungstène hexacarbonyle

On chauffe 3,5 g (10 mmol.) de $W(CO)_6$ et 3,3 cm^3 (33 mmol.) de C F E au reflux de la décaline pendant deux jours. Le solide est filtré, lavé à l'heptane, au pentane, séché et chauffé sous vide pour sublimer le tungstène hexacarbonyle non transformé. Le rendement est de 90 %.

Point de fusion : >250 °C

Spectre I R : (cm^{-1}) : 2 215 (w), 2 155 (w), 2 050 (w), 1 995 (w), 1 902 (s), 1 720 (s), 1 250 (m), 1 095 (m), 1 020 (w), 860 (m).

Analyse élémentaire	C%	H %	N %
Exp.	32,5	3,6	10,4
Calculé pour $W(CFE)_3$	30	3,1	9,0

Le traitement par l'iode dans la pyridine ne provoque aucun dégagement gazeux.

Action du cyanoformiate d'éthyle sur le trisacétonitrile tricarbonyltungstène

On agite à température ordinaire 3,9 g (10 mmol.) de $W(CO)_3(CH_3CN)_3$ et 3,3 cm^3 (33 mmol.) de C F E dans le n-heptane (15 cm^3) pendant trois jours. Le filtrat est évaporé, repris au pentane et le complexe cristallisé à 0°. Le rendement atteint 50 %.

Spectre I R : (cm^{-1}) : 2 240 (m), 2 080 (w, sh), 1 985 (s) 1 955 (s), 1 930 (sh), 1 943 (s), 1 742 (s), 1 250 (m).

Action du C F E sur le chrome hexacarbonyle

On chauffe à 160 °C pendant dix heures en ampoule scellée 0,5 g (10 mmol) de $Cr(CO)_6$ et 5 cm^3 (50 mmol.) de C F E. Le solide brun est lavé au pentane

puis séché sous vide. Il est insoluble dans le pentane, le benzène, le sulfure de carbone, soluble dans le chlorure de méthylène, acétone... Le rendement est de 90 %.

Spectre I R : (cm^{-1}) : 2 940 (s), 2 220 (m), 1 725 (s), 1 380 (m),

Analyse élémentaire	C %	H %	N %
Exp	48,09	5,21	19,56

Action du C F E sur le dimanganèse décacarbonyle

On chauffe 3,9 g (10 mmol.) de $Mn_2(CO)_{10}$ et 5 cm^3 (50 mmol.) de C F E pendant deux jours au reflux du n-heptane (30 cm^3). Le solide est lavé et séché. Il n'est soluble que dans les solvants très polaires (D M F, D M S O, H M P T).

Spectre I R : (cm^{-1}) : 2 120 (m), 2 020 (s), 1 950 (s), 1 650 (m), 1 300 (m) 1 250 (m), 1 095 (w), 1 020 (m), 860 (w), 775 (w), 650 (s).

Analyse élémentaire	C %	H %	N %
Exp.	36,6	3,1	11,1
Calculé pour $Mn\,CO(CFE)_2$	38,4	3,5	10,1

Le traitement à l'iode dégage 1 CO.

Action du C F E sur le π-cyclopentadiényltricarbonylmanganèse

On irradie, à 15 °C, une solution de 1,5 g (7,5 mmol.) de : (π-C_5H_5) $Mn(CO)_3$ dans 4 cm^3 (40 mmol.) de C F E et 15 cm^3 de heptane. Après quelques heures d'irradiation, on tire à sec. Le résidu est repris dans 3 cm^3 de chlorure de méthylène et introduit sur une colonne d'alumine. Le composé de départ non réagi (300 mg) est élué au pentane, puis le complexe, au chlorure de méthylène. Le solide violet obtenu est soluble dans le benzène, toluène et la plupart des solvants usuels.

Spectre I R : (cm^{-1}) : 3 235 (m), 3 105 (w), 2 200 (m), 1 985 (s), 1 935 (s), 1 700 (m).

Spectre R M N : $\tau_{C_5H_5}$ = 5,85 (τ_{TMS} = 10) dans C_6D_6

Spectre de masse : 65 (C_5H_5), 120 (Mn C_5H_5), 147, 148 ; (C_5H_5 Mn CO), 183 [C_5H_5 Mn (C F E)], 204, 246 [(C_5H_5) Mn (C F E) (CO)]$^+$, 302, 366, 422, 438. Le pic de masse du dimère, très fugace, a été obtenu une fois vers :

490, [$(C_5H_5)_2$ Mn_2 $(CO)_2$ $(C F E)_2$ = 494]

Analyse élémentaire	C %	H %	O %	N %	Mn %
Exp.	47,92	4,64	17,06	8,83	17,46
Calculé pour $(C_5H_5)Mn(CO)(C F E)$	48,5	4,05	19,4	5,7	22,2

Le traitement par l'iode dans la pyridine dégage 1,1 CO.

Action du C F E sur le fer pentacarbonyle

On chauffe 1,96 g (10 mmol.) de $Fe(CO)_5$ au reflux du cyanoformiate d'éthyle (5 cm^3, 50 mmol.) pendant cinq heures. La poudre brune est filtrée, lavée et séchée. Le rendement est de 25 %.

Spectre I R : (cm^{-1}) : 2 120 (m), 2 020 (m), 1 625 (br), 1 300 (m), 1 260 (m), 1 090 (m), 1 020 (m), 860 (w), 720 (w).

Analyse élémentaire	C %	H %	N %
Exp.	37,5	3	10,6
Calculé pour $Fe(CO)(C F E)_2$	38,4	3,5	9,9

Action du C F E sur le difer ennéacarbonyle

On chauffe à 50 °C dans le benzène 3,6 g (10 mmol.) de Fe_2 $(CO)_9$ et 6 cm^3 (60 mmol.) de C F E pendant trois heures. Le précipité est lavé et séché sous vide. Le rendement est de 30 % environ.

Spectre I R : (cm^{-1}) : 2 120 (sh), 2 080 (m), 2 040 (s), 1 990 (s), 1 945 (s), 1 680 (br), 1 250 (m), 1 010 (m).

Analyse élémentaire	C %	H %	N %	O %	Fe %
Exp.	32,7	2,98	9,56	29,35	25,2
Calculé pour $Fe_2(CO)_6(CN)_2(C F E)$	33,4	1,2	9,75	29,7	26,0

Action du C F E sur le trichlorure de rhodium

On chauffe à 50 °C pendant 5 heures dans 15 cm^3 d'éthanol absolu une solution de 2,6 g de $RhCl_3$, $3 H_2O$ (10 mmol.) avec 6 cm^3 (60 mmol.) de C F E. Le solide est filtré, lavé au pentane et séché sous vide.

Spectre I R : (cm^{-1}) : 2 190 (m), 1 740 (sh, w), 1 690 (s), 1 230 (m), 1 010 (w).

Analyses élémentaires non reproductibles (exemples)

	C %	H %	N %	O %	Cl %	Rh %
Exp.1	19,5	3,4	11,47	17,34	19,21	28,03
Exp.2	14,2	3,3	12,04	9,6	30,7	30,2

Action du C F E sur le nickel carbonyle

On opère au reflux du $Ni(CO)_4$ en excès. Il n'y a pas de problème de purification, le nickel carbonyle étant très volatil.

Spectre I R : (cm^{-1}) : 2 190 (m), 1 650 (br), 1 325 (m), 1 250 (m), 1 000 (s), 850 (m).

Analyse élémentaire	C %	H %	N %
Exp.	30,5	3	13,4
Calculé pour la formule	30,0	3,5	13,9

Action du nitrile pyruvique sur le nickel carbonyle

On opère comme ci-dessus.

Spectre I R : (cm^{-1}) : 2 140 (m), 1 600 (v.br.)

Analyse élémentaire	C %	H %	N %
Exp.	27,1	2,67	16,85
Calculé pour la formule	27,9	2,8	16,3

Action du bromure de cyanogène sur le nickel carbonyle

Le complexe insoluble est purifié du bromure en excès par sublimation sous vide.

Analyse élémentaire	C %	H %	N %
	Exp. 10,25	1,8	7,65
Calculé pour $Ni(Br\text{-}CN)_2$	9	0	10,3

Le dosage par l' E D T A du nickel, après minéralisation, fournit une masse moléculaire de 122 par nickel.

BIBLIOGRAPHIE

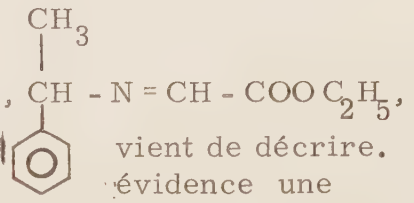
(1) J.J. EISCH, R.B. KING,
Organometallic Synthesis vol. 1 p. 93

(2) J.J. EISCH, R.B. KING,
Organometallic Synthesis vol. 1 p. 145

Chapitre III

COMPLEXES DE L'α-METHYLBENZYLIMINE DU GLYOXYLATE D'ETHYLE AVEC LES METAUX DE TRANSITION *

Introduction

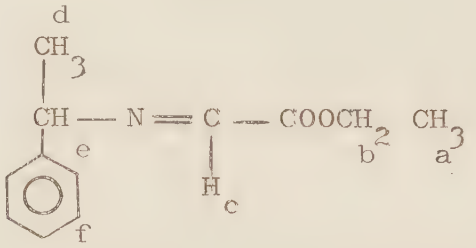
Les propriétés coordinatives de l'imine étudiée,  , diffèrent essentiellement de celles du nitrile que l'on vient de décrire. Nous n'avons, tout d'abord, jamais réussi à mettre en évidence une quelconque participation directe du groupe ester de la molécule à la coordination. La double liaison carbone-oxygène en α est naturellement pour une part importante dans la réactivité particulière de l'imine, mais elle n'intervient jamais directement et ne joue aucun rôle chélatant. Or, nous l'avons dit dans la partie bibliographique, tous les cas connus de complexation latérale des imines faisaient, jusqu'à présent, appel à une telle chélation. Le pouvoir π-liant de l'imine glyoxylique apparait d'autant plus remarquable. Tous les complexes obtenus, sauf celui du platine, sont en effet probablement latéraux. Dans le cas du palladium, par exemple, l'imine déplace l'éthylène, le styrène, le cyclo octadiène-1,5. Elle ne déplace pas, par contre les phosphines. Nous avons été amenés à faire la distinction, dans le cours de ce chapitre, entre les complexes mono ou di-nucléaires et les complexes polynucléaires. Les premiers, préparés le plus souvent par substitution de complexes oléfiniques, sont de structure simple et posent relativement peu de problèmes d'identification. Il n'en va pas de même des seconds obtenus à partir du manganèse, du nickel et du cuivre. Ces composés, paramagnétiques ou polymères, excluent pratiquement le recours à la R M N. Il est alors impossible, en l'absence d'études aux rayons X, de préciser totalement leur structure spatiale. La coordination latérale de l'imine n'est supportée dans ce cas que par l'infrarouge.

Tous ces complexes se préparent dans des conditions particulièrement douces. Leurs propriétés de solubilité, leurs stabilités sont nettement plus favorables à une ouverture de la liaison multiple carbone-azote que celles des complexes correspondant du nitrile comme on pourra en juger au chapitre suivant.

La fin du chapitre est consacrée à la séparation des diastéréoisomères obtenus dans le cas du fer avec l'imine optiquement active. Elle constitue une preuve supplémentaire de la coordination latérale de l'imine. Nous noterons

* J. Organometal, Chem. 33, C 69 (1971)

pour l'interprétation des spectres R M N, les différents protons de l'imine selon le schéma suivant :



(I)

A - Complexes mono et di nucléaires

Complexes du fer (VIII A)

L'imine ester réagit sur le difer ennéacarbonyle dans le benzène en une douzaine d'heures à température ambiante. On peut suivre l'avancement de la réaction par la dissolution progressive du $Fe_2 (CO)_9$ de départ. On isole par cristallisation à 0°C, des prismes orangés F = 150°C, le rendement varie de 10 à 30 % selon que l'imine utilisée est plus ou moins fraichement préparée. L'analyse élémentaire de ce composé est en accord avec la formule : $Fe (CO)_4$ (imine). Le dosage des carbonyles par traitement à l'iode dans la pyridine au reflux confirme la présence de quatre CO par atome de fer :

$$Fe_2 (CO)_9 + \text{imine} \longrightarrow Fe (CO)_5 + Fe (CO)_4 \text{ (imine)}$$

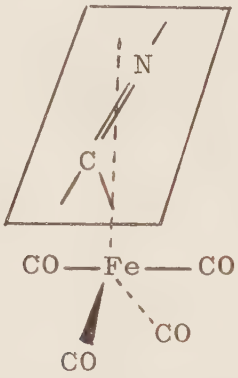
Ce complexe est soluble dans la plupart des solvants. Ses caractéristiques spectrales sont les suivantes : en I R à côté de la structure attendue de quatre raies carbonyles, on constate la présence d'une raie acyle unique à 1 740 cm^{-1}. En ce qui concerne les raies carbonyles, le tableau ci-dessous montre que le pouvoir σ donneur de l'imine (évalué par la plus haute fréquence d'élongation C≡O) est supérieur à celui de toutes les oléfines.

Coordinat	ν (C≡O)
Anhydride maléique	2 131 cm^{-1}
Acrylate d'éthyle	2 100 cm^{-1}
Ethylène	2 088 cm^{-1}
Imine-ester	2 070 cm^{-1}

Ce pouvoir donneur est probablement attribuable à la présence de l'hétéroatome. La bande d'élongation C = N de l'imine complexée a disparu dans la région très encombrée des fréquences de déformation C - H, ce qui suppose un abaissement de l'ordre de 200 cm^{-1} et prévient toute identification. Cette disparition est attribuable, comme indiqué précédemment, à la

complexation latérale, elle a été constatée pour l'ensemble des complexes décrits ici, sauf celui du platine. Le reste du spectre IR est celui de l'imine. Le spectre RMN confirme la structure : le déplacement vers les champs forts est général. Il faut surtout noter le déplacement considérable + 4 ppm du proton situé sur la double liaison C = N. Ce blindage diamagnétique exceptionnel résulte de la proximité immédiate du fer et est caractéristique de la liaison π . Autre effet de la complexation généralement constaté : les signaux des protons a et e d'une part, b et d d'autre part, très proches dans l'imine libre s'écartent nettement lors de la coordination.

Tous ces résultats sont en accord avec la formule proposée :



La preuve la plus décisive de la coordination latérale ne sera toutefois apportée qu'à la fin du présent chapitre. Elle résulte du fait que le carbone (et éventuellement l'azote) d'une liaison imine complexée devient asymétrique dans le cas d'une coordination π et dans ce cas seulement. L'analogie avec les oléfines activées se vérifie donc remarquablement. (On sait qu'un grand nombre d'oléfines à substituants fonctionnels réagissent ainsi par coupure de la liaison Fe - Fe du $Fe_2 (CO)_9$). Elle peut même être prolongée en ce qui concerne certaines propriétés catalytiques : à 120 ° sous 15 bars d'hydrogène, le complexe $Fe(CO)_4$ (imine) hydrogène sélectivement le cyclohexadiène-1,3 en cyclohexène. Avec une concentration de l'ordre de 0,4 % molaire, la conversion atteint 60 % et l'hydrogènat contient 96,5 % de cyclohexène, 3,2 % de benzène et 0,3 % de cyclohexane. Cette propriété est déjà connue pour les complexes fer carbonyle-diène.

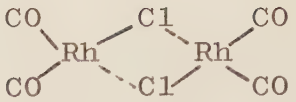
Nous n'avons pu isoler de complexes par action de l'imine sur

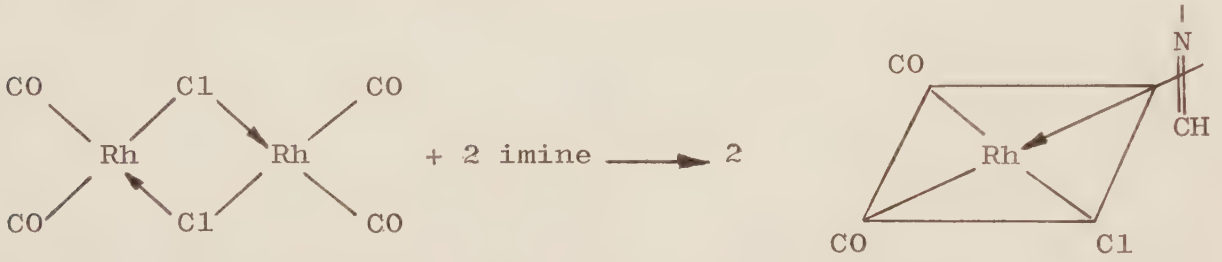
$(\pi - C_5H_5) Fe(CO)_2 I$, $\left[(C_5H_5) Fe(CO)_2\right]_2$, $Fe(C_2H_5)_2$ (bipyridyle) ,

$(\pi - C_5H_5) Fe(CO)_2 H$ -

Complexes du rhodium (VIII B)

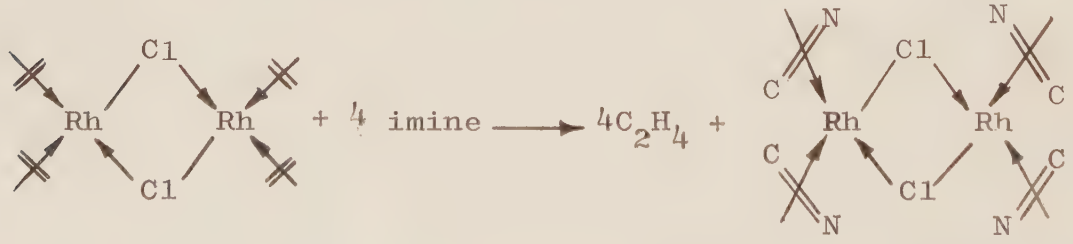
Comme précédemment, bien que la réaction soit beaucoup plus rapide, l'imine glyoxylique réagit à température ambiante avec le

di-μ-chlorotétracarbonyledirhodium ,  La réaction est terminée en une heure environ, toujours sans dégagement gazeux. On récupère une huile jaune, soluble dans la plupart des solvants, avec un rendement de l'ordre de 95 %. L'analyse élémentaire, ainsi que le dosage des carbonyles sont en accord avec la formule $(CO)_2$ Rh Cl (imine). Le spectre IR comporte deux raies carbonyles, une raie acyle à 1 740 cm^{-1}. La raie imine a, comme dans le cas du complexe du fer, disparu . L'examen du spectre RMN est plus instructif. La structure générale de l'imine est respectée. Les déplacements chimiques sont beaucoup moins importants que dans le cas précédent. Le proton c, situé sur la double liaison, n'est déplacé que de 0,25 ppm vers les champs forts. La faiblesse de ce déplacement peut être attribuée, mis à part la différence de métal, à la présence d'un chlore, dont l'effet compense partiellement celui du métal. On peut donc assigner au complexe obtenu la structure ci-dessous :



La réaction comporte simplement l'ouverture du pont chlore.

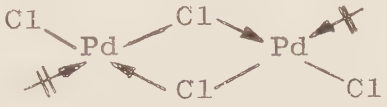
L'imine réagit de façon différente avec le di-μ-chlorotétrakiséthylènedirhodium $\left[Rh\ Cl\ (C_2H_4)_2\right]_2$. On observe dans ce cas, un dégagement stoechiométrique d'éthylène en quelques minutes à température ambiante. On obtient avec un rendement de 80 % des cristaux rouge sombre, solubles dans les solvants usuels, fondant à 280 °C avec décomposition. L'analyse élémentaire est en bon accord avec la formule $\left[Rh\ Cl\ (imine)_2\right]_n$. Le spectre I R est du même type que le précédent, avec disparition de la bande imine. La raie acyle ressort à 1 725 cm^{-1}. Il n'a pas été possible par suite d'un début de décomposition en solution d'obtenir de spectre RMN bien résolu de ce composé. Il est toutefois vraisemblable qu'on peut lui attribuer une structure dimère avec ponts chlores et coordination latérale de l'imine :

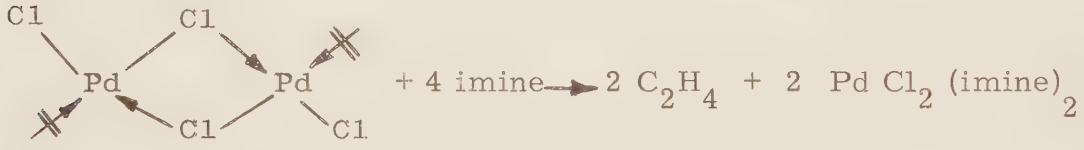


Ce résultat pourrait paraître en contradiction avec ce qui précède puisqu'il y a substitution de l'éthylène sans coupure du pont chlore : il semble bien, en fait, que la coordination d'une troisième imine sur chaque atome

de rhodium ne puisse être réalisée pour de simples raisons stériques. Le déplacement de l'éthylène étant plus facile que l'ouverture du pont chlore, si l'on en juge par les temps de réaction, c'est elle qui se fait préférentiellement.

Complexes du palladium (VIII C)

L'action de l'imine sur le di- μchlorodichlorobiséthylène- (ou styrène)-dipalladium ,  procède de l'une et l'autre des synthèses précédentes. Il y a, à la fois, ouverture du pont chlore et déplacement de l'éthylène pour obtenir un solide orange (F = 250 °C) avec un rendement de 95 %. La réaction est terminée en quelques minutes à température ambiante. Le complexe est soluble dans la plupart des solvants. L'analyse élémentaire fournit la formule brute $PdCl_2(imine)_2$ et la masse moléculaire, par cryométrie, est trouvée voisine de 550 :

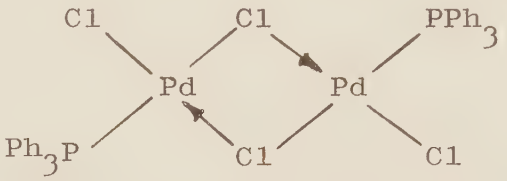


La raie acyle se trouve à 1 750 cm^{-1} et la raie imine a disparu en I R. Les déplacements chimiques en R M N sont intéressants : le proton c, de la double liaison, est déplacé de 0,5 ppm vers les champs forts, tous les autres subissent l'influence prépondérante des chlores et sont déplacés dans l'autre sens. Le signal du méthyle, d, situé sur le carbone asymétrique est dédoublé. On a montré par synthèse du complexe de l'imine lévogyre, que ce dédoublement correspondait à chacun des antipodes optiques de l'imine. La simplicité inattendue de ce spectre R M N, la présence en I R d'une unique bande Pd - Cl à 328 cm^{-1} permettent d'avancer une structure avec les deux imines en "trans" par rapport au métal. La coordination latérale de l'imine est supportée par l'I R, la R M N, le déplacement de l'éthylène par l'imine, lors de la synthèse du complexe ; ce qui la différencie des amines, par la réactivité chimique de l'imine complexée enfin, dont nous parlerons. Il est à noter que le complexe analogue avec les oléfines n'est pas connu : la seule structure voisine est celle de $PdCl_2$ (C O D- 1,5), mais il s'agit d'une dioléfine chélatante et non de deux molécules distinctes de la même oléfine. Ce même complexe se prépare également, avec un bon rendement, à partir du dichlorobisbenzonitrilepalladium en une heure à température ambiante, ou du chlorure de palladium, à 70 °C pendant douze heures, mais avec un rendement médiocre. Il nous a été impossible d'isoler un composé intermédiaire du type $PdCl_2$ (imine) (Ph CN) ; les deux benzonitriles doivent être subsitués en même temps.

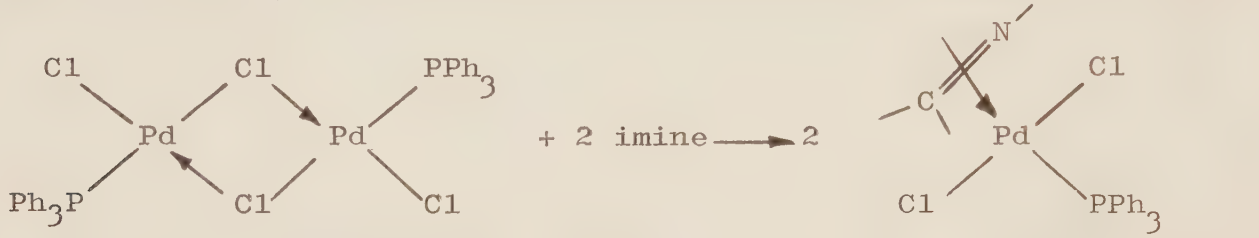
Le dérivé bromé, $PdBr_2(imine)_2$, se prépare dans les mêmes conditions avec un rendement voisin de 100 % , ce qui est exceptionnel : seul

$Pd\,Br_2$ (COD 1,5) est connu. Le dérivé iodé n'a pu être isolé, ni par action directe, ni par métathèse par action de KI sur l'un des deux complexes précédents.

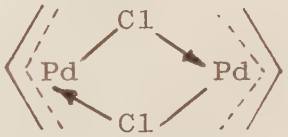
L'ouverture du pont chlore a été confirmée, dans le cas du palladium par action de l'imine sur le di μ-chlorodichlorobistriphénylphosphinedipalladium



La réaction se fait à température ambiante et le rendement est de 50 % environ. Les caractéristiques I R et R M N ne subissent que des variations de détail par rapport au cas précédent et la structure est probablement la même :



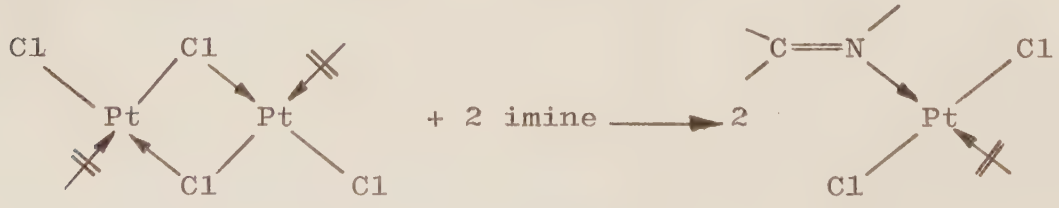
On n'a pas observé de réaction de l'imine sur



(à 60 °C) ni sur $Pd(P\,Ph_3)_4$ à température ambiante.

Complexes du platine (VIII C)

De façon surprenante, l'action de l'imine sur le di-μchlorodichlorobiséthylènediplatine ne conduit pas au même résultat qu'avec le palladium. La réaction se fait en quelques minutes à température ambiante, mais sans dégagement gazeux. Les cristaux jaune or, obtenus avec un rendement de 60 %, fondent à 72 °C. Le spectre IR ne correspond pas à ce que l'on pouvait attendre des résultats précédents, la raie imine, bien que moins intense, est toujours présente à 1 650 cm^{-1} (soit $\Delta\nu$ = + 10 cm^{-1}; cf nitriles). En R M N d'autre part, et pour la première fois, le proton c est déplacé vers les champs faibles de 0,1 ppm. Le spectre R M N confirme la présence de l'éthylène à τ = 5,45 ppm. L'analyse élémentaire, le déplacement de l'éthylène au cyanure de potassium confirment cette structure :



Il y a simplement coupure du pont chlore. L'imine se complexe apparemment

sur le platine par le doublet de l'azote. Les réactions avec la triphénylphosphine et la diéthylamine, jointes au fait que l'éthylène ne soit pas déplacé lors de la synthèse, sont assez caractéristiques. La différence avec ce qui est rapporté pour le palladium au début du chapitre IV est flagrante :

$$Pt\,Cl_2\,(C_2H_4)\,(imine) + P\,Ph_3 \longrightarrow Pt\,Cl_2\,(P\,Ph_3)_2 + C_2H_4 + imine$$

$$Pt\,Cl_2\,(C_2H_4)\,(imine) + NH\,(Et)_2 \longrightarrow Pt\,Cl_2\,(C_2H_4)\,(NH\,Et_2) + imine$$

L'imine est récupérée inchangée dans les deux cas.

On n'a pu isoler de complexe par action de l'imine sur :

$Pt\,(P\,Ph_3)_4$ ni sur : $Pt\,(P\,Ph_3)_2\,(C_2H_4)$

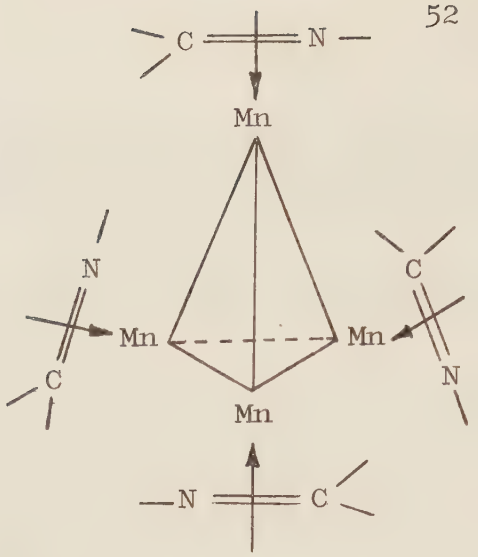
B - Complexes polynucléaires

Complexes du manganèse (VII B)

Cette synthèse est la seule que nous ayons conduite sous irradiation U V. Le π-cyclopentadienyl tricarbonylmanganèse réagit avec nombre d'oléfines sous U V pour fournir des complexes $(\pi\text{-}C_5H_5)\,Mn\,(CO)_2\,L$ avec départ d'un CO. La réaction avec l'imine est toute différente. Après six heures d'irradiation à 15 °C dans l'heptane en présence d'imine, le dégagement gazeux ($\simeq$ 0,5 CO) s'arrête par suite de la formation d'un dépôt opaque sur les parois du réacteur. Le complexe rouge brique formé est alors récupéré, lavé, et séché. Il est soluble dans la plupart des solvants. Le spectre IR ne comporte plus de raies carbonyles, ni de raies cyclopentadienyle. La raie acyle à 1 730 cm^{-1} est peu déplacée. Une raie intense à 1 565 cm^{-1} peut s'interpréter comme l'indice d'une imine coordinée latéralement : ($\Delta\nu$(C =N) = - 85 cm^{-1}). Le complexe est paramagnétique en R M N. La masse moléculaire, mesurée par cryométrie dans le benzène, ressort aux environs de 1000. L'analyse élémentaire permet de vérifier par le rapport C/H/N, égal à celui de l'imine pure, qu'il n'y a plus d'autre coordinat sur le métal. L'accord avec une formule brute $[Mn\,(imine)]_n$ est satisfaisant :

$$n\ Mn(CO)_3 + n\ imine \longrightarrow n\ C_5H_5 + 3n\ CO + [Mn\,(imine)]_n$$

Parmi les diverses structures envisageables, nous suggérons un édifice tétraédrique qui satisfait à la valeur expérimentale de la masse moléculaire : (n = 4 , M = 1036)



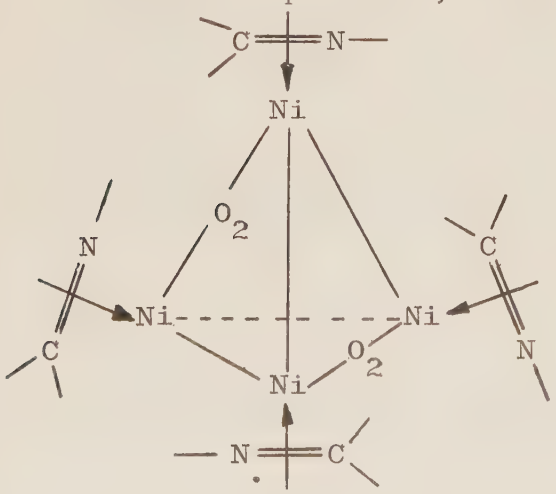
Complexes du nickel (VIII C)

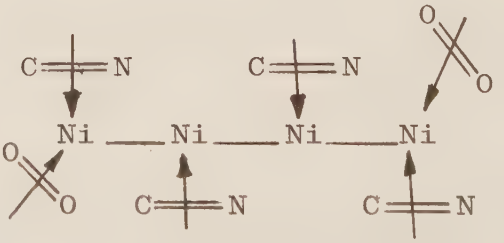
Les complexes du nickel occupent, du faït de leur grande instabilité, une place à part.

Lorsqu'on ajoute à une suspension de biscyclooctadiène-1,5 nickel dans l'éther, un léger excès d'imine glyoxylique, on constate une dissolution rapide du composé de départ. La solution vire, dans le même temps, du jaune clair au brun foncé. Après quelques heures d'agitation à température ordinaire, on cristallise par refroidissement dans le pentane un solide brun, soluble dans la plupart des solvants usuels. La décomposition de ce complexe à l'air est immédiate, parfois même avec auto-inflammation. Le spectre IR comporte une raie acyle à 1 730 cm^{-1}. Une absorption inexpliquée figure à 1 550 cm^{-1} dans une zone inhabituelle. Nous suggèrons qu'il s'agit de la liaison imine coordinée π, l'abaissement de fréquence atteignant ainsi 100 cm^{-1}. Ce composé se révèle paramagnétique en RMN ; l'analyse élémentaire complète, effectuée plusieurs fois sur des essais distincts, est en accord remarquable avec la formule brute $[Ni\ (imine)\ O]_n$ sans que l'on puisse préciser d'une manière simple d'où vient l'oxygène présent dans la formule (l'hypothèse d'un hydrate semble exclue à la fois par l'IR et la très grande sensibilité à l'air):

$$n\ Ni\ (COD)_2 + n\ imine \xrightarrow{+\ n/2\ O_2} [Ni\ (imine)\ O]_n + 2\ n\ COD$$

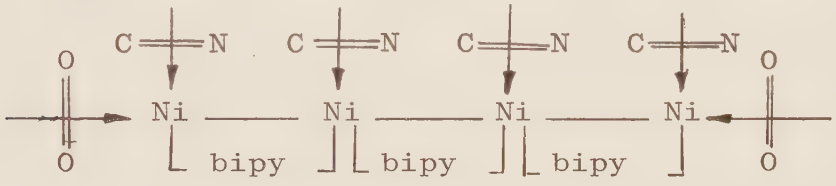
La cryométrie, dans le benzène, à l'abri de l'air, nous a permis d'établir avec une bonne précision que n était égal à 4. Parmi les diverses structures possibles, nous en suggèrons deux.





Le nickel est tétracoordiné dans la première, tricoordiné seulement dans la seconde. Cette dernière présente, par contre, l'avantage de pouvoir être conservée pour la réaction ci-après. Nous n'avons pu prouver la présence de l'oxygène par d'autres moyens que l'analyse élémentaire : une tentative d'oxydation de la triphénylphosphine en oxyde de triphénylphosphine a échoué. Dans ce cas, comme dans le suivant, le mode de coordination de l'oxygène est purement hypothétique, le spectre IR trop encombré dans les régions intéressantes n'étant d'aucun secours.

L'imine réagit également sur le diéthylbipyridylnickel dans le benzène à 60 °C. On récupère en quelques heures des cristaux ocre rouge avec un rendement de 30 %. Ce complexe est sensible à l'air et peu soluble dans la plupart des solvants. Le spectre IR est du même type que le précédent : raie acyle faible à 1 730 cm^{-1}, raie non identifiée à 1 600 cm^{-1} (peut être la raie imine coordinée). Le produit est paramagnétique en RMN. L'analyse élémentaire correspond avec une excellente précision à la formule brute : $Ni_2\ C_{40}\ H_{42}\ O_6\ N_5$. L'excès d'oxygène par rapport à l'azote et au carbone est, là encore, flagrant. Les écarts de reproductibilité de cette analyse élémentaire sont inférieurs à 0,2 % sur tous les éléments pour deux essais entièrement distincts. Il semble donc impératif de rechercher une structure en parfait accord avec ces chiffres. Nous proposons par analogie avec le complexe précédent une formule tétramère $Ni_4\ (imine)_4\ O_4\ (bipy)_3$. Si l'on suppose que l'édifice est symétrique, la présence de trois bipyridyles pour quatre nickels fait penser à un complexe linéaire. Nous proposons l'enchainement suivant :



Seule une étude aux rayons X permettrait de trancher.

Nous avons pu synthétiser ce même complexe par action de l'$\alpha\alpha'$-bipyridyle sur $Ni_4\ (imine)_4\ O_4$ dans le benzène à température ambiante. Le rendement est médiocre ($\simeq$ 10 %). L'ensemble de ces réactions avec le nickel peut donc se résumer :

$$Ni\ (COD)_2 + imine \xrightarrow{95\ \%} Ni_4\ (imine)_4\ O_4$$

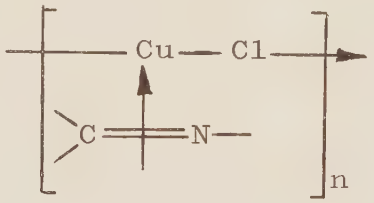
$$Ni_4\ (imine)_4\ O_4 \xrightarrow{10\ \% \ + \ \alpha\alpha'\text{-bipyridyle}} (bipy)\ Ni\ (C_2H_5)_2 + imine \xrightarrow{30\ \%} Ni_4\ (imine)_4\ O_4\ (bipy)_3$$

On n'a pu isoler aucun complexe par action de l'imine sur :

$Ni(P\,Ph_3)_2\,(C_2H_4)$ bien qu'il y ait apparemment réaction.

Complexes du cuivre (I b)

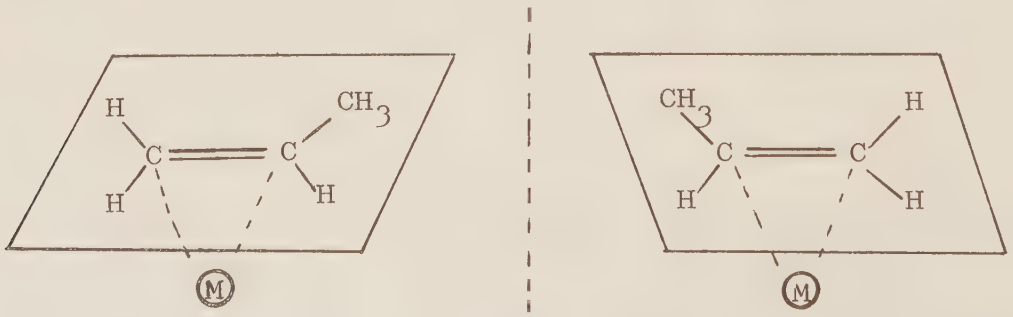
En ajoutant l'imine sur une suspension dans le benzène d'un léger excès de chlorure cuivreux, la solution vire instantanément au rouge et le chlorure cuivreux se dissout rapidement à température ambiante. Après filtration et élimination du solvant, on isole une huile rouge, soluble dans la plupart des solvants, se décomposant à l'air pour redonner Cu Cl (ou Cu O Cl) et du polymère de l'imine. Le spectre IR contient une raie acyle à 1 725 cm^{-1}, la raie imine a disparu. Le spectre R M N est mal résolu, indice probable d'une structure polymère, mais permet de vérifier le nombre relatif des différents protons. Les signaux des protons a et e d'une part, b et d d'autre part, sont sensiblement écartés par rapport à l'imine libre, ce qui confirme, nous l'avons vu, la coordination latérale. L'analyse élémentaire est en accord avec la formule brute $\left[Cu\,Cl\,(imine)\right]_n$. Le spectre de masse ne met en évidence, de façon surprenante, que des pics correspondant à Cu Cl, $Cu_2\,Cl_2$, $Cu_3\,Cl_3$, $Cu_4\,Cl_4$ ... alors que le chlorure cuivreux de départ, dans les mêmes conditions, ne donne aucun pic. Nous suggèrons une formule polymère du type :



la coordination latérale étant surtout supportée par l'IR.

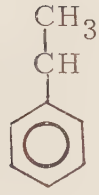
C - Complexes asymétriques

Une oléfine qui ne possède pas de plan de symétrie perpendiculaire au plan de la double liaison peut se coordiner latéralement de deux façons sur un métal de transition (figure ci-dessous : cas du propylène) :

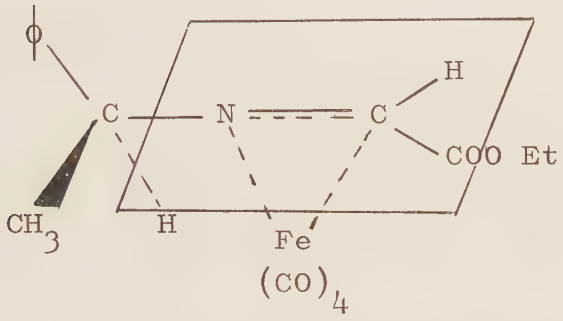


On se trouve en présence d'un couple d'énantiomères dont l'existence repose sur l'asymétrie, résultant de la coordination π , des deux carbones de la double liaison oléfinique : on parle alors d'asymétrie moléculaire. Si une oléfine de ce type et un coordinat optiquement actif sont complexés sur un même métal de transition, on obtient deux diastéréoisomères pour une même distribution relative des coordinats sur le métal. Ces diastéréoisomères n'ont pas les mêmes propriétés et sont susceptibles d'être séparés par cristallisation fractionnée, chromatographie, etc.....

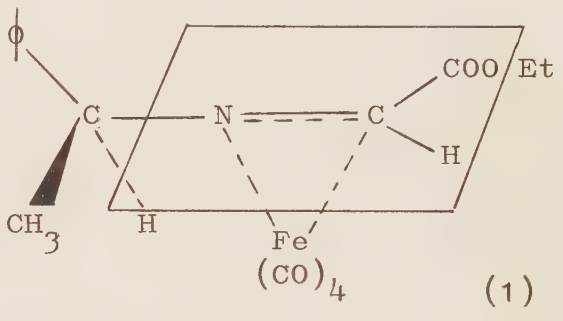
Nous avons étendu ces considérations au cas de l'imine glyoxylique



* CH - N = CH - COOEt. Le carbone α du benzyle étant déjà chiral, la présence d'un agent résolvant devait même être inutile : en opérant avec l'imine D(-) ou avec l'imine L(+), la synthèse du complexe $Fe(CO)_4$ (imine) devait conduire à deux couples de diastéréoisomères, soit :

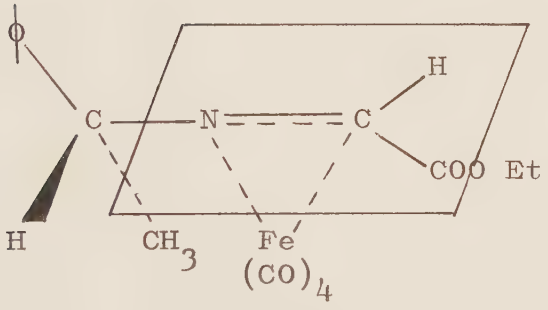


et

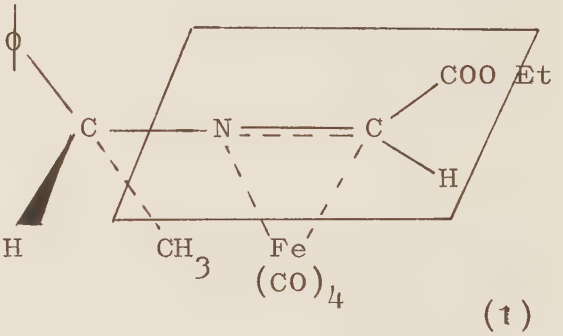


(1)

Pour l'imine D (-)



et



(1)

Pour l'imine L (+)

(1) Nous avons représenté la fonction imine , $-\overset{|}{C} - N = \overset{\diagdown}{C}$, linéaire pour faciliter la compréhension des schémas. On admet généralement qu'elle est en réalité angulaire, ce qui introduirait en théorie une asymétrie supplémentaire sur l'azote. La configuration de l'atome de carbone n'en est toutefois pas affectée. Il n'est d'ailleurs pas sur que les deux orientations angulaires possibles soient présentes : le modèle stérique tendrait à prouver que la position en "trans" du groupe acide est très favorisée.

Nous avons pu montrer qu'il en était bien ainsi : en chromatographiant dans le benzène sur silice en couche mince la solution réactionnelle, on récupère séparément chacun des diastéréoisomères purs à l'abri de l'air. Les spectres IR des deux composés sont identiques, seules varient les intensités relatives de deux des quatre raies carbonyles. Les pouvoirs rotatoires $[\alpha]_D^{25}$ des produits de départ et des diastéréoisomères se trouvent rassemblés dans le tableau ci-dessous :

	α-méthylbenzylamine [a]	imine [a]	$Fe(CO)_4$ (imine)[b]	
			A	B
D	- 39,2 °	- 53,5°	+ 780°	+ 268°
L	+ 39,0 °	+ 53,1°	- 845°	- 254°

a mesuré en masse

b mesure en solution 0,2 % dans le benzène

Les deux diastéréoisomères ne sont pas formés en quantité égale. Leur abondance relative est sensiblement A/B = 10/90. Ce phénomène ne peut être attribué avec certitude à une véritable induction asymétrique de l' α-méthylbenzylamine lors de la complexation. On ne peut en effet, compte tenu du faible rendement chimique de la synthèse, exclure totalement l'hypothèse d'une disparition sélective d'un des diastéréoisomères par une réaction annexe non élucidée.

Cette séparation des diastéréoisomères présente l'intérêt d'isoler des composés de configuration bien définie. Pour un diastéréoisomère pur, c'est toujours la même face de l'imine qui est tournée vers le métal et l'autre face vers l'extérieur. L'action des dérivés halogénés traitée au chapitre IV, va permettre d'en tirer parti.

Il ne nous a pas été possible de séparer de la même façon les diastéréoisomères des complexes du palladium $Pd\,Cl_2\,(imine)_2$ et $Pd\,Cl_2\,(P\,Ph_3)$ (imine), soit qu'il s'agisse déjà de diastéréoisomères purs, soit que la séparation soit plus difficile. Les pouvoirs rotatoires sont respectivement $[\alpha]_D^{25} = -21°$ (1 % Bz) pour $Pd\,Cl_2\,(imine)_2$ et $[\alpha]_D^{25} = -27°$ pour $Pd\,Cl_2\,(P\,Ph_3)$ (imine), avec l'imine D (-).

PARTIE EXPERIMENTALE

Tous les essais ont été conduits, à l'abri de l'air, sous atmosphère d'argon, dans des dispositifs appropriés (voir planche ci-contre). Les spectres IR ont été enregistrés, dans le Nujol sauf mention spéciale, sur appareils Perkin Elmer, modèle 21 ou 457. L'appareil de RMN est du type Varian Associates de 60 MHz, le spectrographe de masse du type M.S. 12, l'introduction des échantillons se faisant à l'air. Les analyses ont été réalisées soit au banc de microanalyse I.F.P, soit par BERNHARDT Microanalytisches.

Coordinat

L' α-méthylbenzylimine du glyoxylate d'éthyle se prépare selon KAGAN et Coll. (1) par condensation de l' α-méthylbenzylamine sur le glyoxylate d'éthyle (8). Elle possède les caractéristiques suivantes :

Eb = 113 - 114 °C / 0,5 mm Hg

d = 1,11

n_D^{15} = 1,5190

Son spectre IR possède la particularité d'avoir deux raies acyle 1 750 - 1 730 cm^{-1}, la raie imine ressort à 1 640 cm^{-1}. Ses caractéristiques RMN sont données en tête du tableau récapitulatif (composé I).

Dérivés métalliques

Nous rappelons brièvement le mode de préparation des dérivés métalliques non commerciaux utilisés comme produits de départ et les références correspondantes.

$\left[Rh\ Cl\ (CO)_2\right]_2$ se prépare par passage de CO sur le trichlorure de rhodium hydraté à 100 °C (2).

$\left[Rh\ Cl\ (C_2H_4)_2\right]_2$ se prépare par passage d'éthylène dans une solution aqueuse alcoolique de trichlorure de rhodium hydraté (3).

$\left[Pd\ Cl_2\ (C_2H_4)\right]_2$ se prépare par passage d'éthylène dans une solution de $Pd\ Cl_2\ (Ph\ CN)_2$ dans le toluène (4).

$\left[Pd\ Cl_2\ (P\ Ph_3)\right]_2$ se prépare par action de la triphényl phosphine sur $Na_2\ Pd\ Cl_4$ dans un mélange éthanol-chloroforme (5).

$\left[Pt\ Cl_2\ (C_2H_4)\right]_2$ se prépare par action de l'éthylène sous pression sur une solution chlorhydrique de $K_2\ Pt\ Cl_4$ (6).

Ni (bipy) $(C_2H_5)_2$ se prépare par action du bipyridyle et du mono-éthoxy diéthyl aluminium sur l'acétylacétonate de nickel (7).

Les solvants utilisés ont été séchés et distillés avant usage. Toutes les valeurs de R M N ont été regroupées dans un tableau en fin de chapitre en vue de faciliter les comparaisons.

Action sur le difer ennéacarbonyle (Composé II)

On agite pendant 12 heures, à température ambiante, une suspension de 3,6 g (10 mmol.) de $Fe_2\ (CO)_9$ et 2 g (10 mmol.) d'imine fraîchement distillée dans 20 cm^3 de benzène sec. Le solvant est évaporé sous vide. Le résidu est repris par le minimum de benzène et introduit sur une colonne d'alumine (15 x 2cm). On élue au benzène ; l'éluat est concentré (5 cm^3) et additionné de 20 cm^3 de pentane sec. On cristallise en une nuit à 0°C, 500 mg de $Fe\ (CO)_4$ (imine) (Rdt $\simeq$ 15 %).

- F = 150 °C, soluble dans la plupart des solvants sauf alcanes.

- IR (cm^{-1}) 2 990 (m), 2 070 (m), 2 030 (s), 1 980 (s, doublet), 1 960 (s, doublet), 1 740 (m), 1 220 (m), 1 030 (m), 760 (m), 700(m)

- Analyse élémentaire

	C %	H %	N %	O %	Fe %
Exp.	51,57	4,19	3,78	26,04	15,04
Calculé pour $Fe\ (CO)_4$(imine)	51,5	3,5	3,7	26,0	14,9

Action sur le di-μchlorotétracarbonyldirhodium (Composé III)

On agite une heure à température ambiante, une solution de 3,9 g (10 mmol.) de $\left[Rh\ Cl\ (CO)_2\right]_2$ et 5 g (25 mmol.) d'imine glyoxylique dans 15 cm^3 de benzène. On récupère 7,5 g d'une huile jaune par reprécipitation dans le mélange benzène-pentane (Rdt : 95 %)

- Soluble dans tous les solvants sauf les alcanes.

- IR (en masse) (cm^{-1}) 2 980 (m), 2 075 (s), 2 015 (s), 1740 (s), 1 225 (m), 1 020 (m), 760 (m), 700 (m).

- Analyse élémentaire	C %	H %	N %
Exp.	41,5	3,76	3,8
Calculé pour $Rh\,Cl(CO)_2$ (imine)	42	3,75	3,6

Action sur le di-μ-chloro tetrakis éthylènedirhodium (Composé IV)

On agite une demi-heure à température ordinaire 3,9 g (10 mmol.) de complexe et 10 g (50 mmol.) d'imine glyoxylique dans 15 cm^3 de benzène. La solution est filtrée, réduite sous vide. En rajoutant du pentane et en refroidissant, on obtient des cristaux rouges (6,5 g, Rdt $\sim$ 80 %).

- F = 280 °C (d), soluble dans tous les solvants sauf alcanes.

- IR (cm^{-1}) 2 980 (m), 1 725 (s), 1 650 (m), 1 200 (m), 1 090 (w), 1 020 (m), 760 (m) 700 (m).

- Analyse élémentaire	C %	H %	N %
Exp.	52,4	5,3	5,9
Calculé pour Rh_2Cl_2 (imine)$_4$	52,5	5,45	5,2

- paramagnétique en RMN, sans doute à cause d'une décomposition en solution.

Action sur le di-μ-chlorodichlorobiséthylènedipalladium (Composé V)

On agite un quart d'heure, à température ambiante, 4 g (10 mmol.) de $\left[Pd\,Cl_2\,(C_2H_4)\right]_2$ et 10 g (50 mmol.) d'imine fraîchement distillée dans 20 cm^3 de benzène. Le dégagement d'éthylène est très rapide. On ajoute alors du pentane sec. Le précipité jaune clair est recueilli, lavé et séché (7 g, 95 %).

- F = 250 °C, soluble dans tous les solvants sauf alcanes.

- IR (cm^{-1}) 1 750 (s), 1 220 (m), 1 025, 775, 700, 550, 328 (m).

- Masse moléculaire $\bar{M} \simeq 550$ par cryométrie C_6H_6
$\bar{M} \simeq 575$ par tonométrie C_6H_6

- Analyse élémentaire	C %	H %	N %
Exp.	49,1	5,2	4,9
Calculé pour $Pd\ Cl_2\ (imine)_2$	49,	5,1	4,8

Action sur le di- μ-bromodibromobiséthylènedipalladium

La synthèse se fait comme ci-dessus (rendement $\simeq$100 %) en 20 minutes.

- Solide orangé, infusible, peu soluble C_6H_6

- IR (cm^{-1}) 1 745 (s), 1 215 (m), 1 025, 780, 700, 545.

- Analyse élémentaire	C %	H %	N %
Exp.	42,9	4,55	4,08
Calculé pour $Pd\ Br_2\ (imine)_2$	42,6	4,45	4,14

Action sur le di-μ-chlorodichlorobistriphénylphosphinedipalladium (Composé VI)

La synthèse se fait comme ci-dessus (rendement 50 %) en environ 3 heures. Le benzène est évaporé. On reprend au chlorure de méthylène, on filtre et on précipite le filtrat au pentane.

- Solide blanc, soluble dans tous les solvants sauf alcanes.

- IR (cm^{-1}) 1 740 (m), 1 570 (w), 1 215 (m), 1 100 (s), 740 (s), 690 (s), 530 (s), 510 (s), 335 (m).

- Analyse élémentaire	C %	H %	N %
Exp.	55,75	4,8	2,18
Calculé pour $Pd\ Cl_2(P\ Ph_3)(imine)$	56	4,7	2,18

Action sur le di- μ-chlorodichlorobiséthylènediplatine (Composé VII)

On agite une demi-heure, à température ordinaire 5,8 g (10 mmol.) de $\left[Pt\ Cl_2\ (C_2H_4)\right]_2$ et 5 g (25 mmol.) d'imine dans 20 cm^3 de benzène. Le benzène est alors évaporé et la solution reprise par un mélange : $CH_2\ Cl_2$/pentane. Un solide jaune or cristallise par refroidissement (Rendement $\simeq$60 % , 6g).

- F = 72° C, soluble dans la plupart des solvants.

- IR (cm^{-1}) 1 740 (s), 1 650 (m), 1 230 (m), 1 020 (m), 850 (m), 700 (m), 325 (w).

- Analyse élémentaire	C %	H %	N %
Exp.	34,1	3,95	2,90
Calculé pour $PtCl_2(C_2H_4)$(imine)	33,7	3,8	2,8

Action sur le π-cyclopentadiényltricarbonylmanganèse

On irradie (lampe U V Hanau S - 81 - 75 w) en agitant énergiquement une solution de 2 g de complexe (10 mmol.) et 2,2 g d'imine (11 mmol) dans 500 cm^3 d'heptane à 15 °C. Après six heures d'irradiation, le solide brique est récupéré, lavé au pentane et séché sous vide.

- Soluble dans tous les solvants sauf alcanes.

- IR (cm^{-1}) 1 735 (s), 1 565 (s), 1 200 (m), 1 100 (m), 1 060 (m), 760 (m), 700 (m).

- Masse moléculaire : $\bar{M} \simeq 1000$ par cryométrie dans le benzène

- Analyse élémentaire	C %	H %	N %
Exp.	56,9	5,55	5,65
Calculé pour $[Mn(\text{imine})]_n$	55,9	5,8	5,41

- paramagnétique en R M N

Action sur le biscyclooctadiène-1,5 nickel

On agite à température ordinaire 2,7 g (10 mmol.) de $Ni(COD)_2$ et 2,4 g (12 mmol.) d'imine dans 20 cm^3 de diéthyl éther. La solution vire rapidement au marron. On agite une nuit à température ordinaire. On précipite au pentane, le solide brun est alors lavé et séché (2,5 g, Rendement $\simeq$ 95 %).

- Solide brun, soluble dans tous les solvants sauf les alcanes.

- IR (cm^{-1}) 1 730 (m), 1 550 (s), 1 420 (m), 1 250 (s), 1 025 (m), 760 (m), 700 (m).

- Analyse élémentaire	C %	H %	N %	O %	Ni%
Exp.	50,94	6,20	5,10	17,24	20,63
(2 essais distincts types)	50,87	6,25	5,15	17,36	
Calculé pour Ni (imine) O	51,5	5,38	5,03	17,22	21,0

- Masse moléculaire $\bar{M}$ = 1 125 par cryométrie dans le benzène.

- paramagnétique en R M N

Action sur le diéthylbipyridylenickel

On place 1,4 g (5 mmol.) de complexe et 4 g (20 mmol.) d'imine dans 20 cm^3 de benzène. On agite deux jours à température ordinaire, puis 3 heures, à 60 °C. Le solide ocre rouge est recueilli avec un rendement de 30 % (800 mg).

- Peu soluble dans la plupart des solvants usuels.

- I R (cm^{-1}) 1 730 (m), 1 600 (s), 1 450 (s), 1 380 , 1 050 (m), 1 025 (m), 770 (s), 740 (m).

- Analyse élémentaire	C %	H %	N %	O %	Ni%
Exp.	58,92	5,13	8,69	12,25	14,62
(2 essais distints) :	58,83	5,44	8,77	12,04	
Calculé pour la formule :					
$Ni_4(imine)_4\ O_4\ (bipy)_3$	58,9	5,3	8,82	12,1	14,85

Action sur le chlorure cuivreux (Composé IV)

On agite 5 g (50 mmol.) de chlorure cuivreux et 5 g (25 mmol.) d'imine dans 10 cm^3 de benzène pendant 3 heures à température ambiante. La solution est filtrée pour éliminer le Cu Cl en excès et évaporée sous vide. L'huile rouge obtenue est reprécipitée plusieurs fois par un mélange benzène-pentane pour éliminer l'imine éventuellement en excès (Rendement : 65 %, 5 g)

- Soluble dans la plupart des solvants sauf les alcanes.

- I R (cm^{-1}) 1 725 (m), 1 225 (m), 1 020 (m), 760 (m), 700 (s)

- Analyse élémentaire		C %	H %	N %	Cu %
	Exp.	46,5	5,28	4,5	19,62
Calculé pour Cu Cl (imine)		47,5	4,95	4,62	20,9

- Spectre de masse

63 - 5	Cu
98 - 100 - 102	Cu Cl
161 - 5 - 7	Cu_2 Cl
196 - 198 - 200	Cu_2 Cl_2
292 300	Cu_3 Cl_3
395 400	Cu_4 Cl_4

Séparation des diastéréoisomères de $Fe(CO)_4$ (imine)

La solution réactionnelle est déposée goutte à goutte, à l'aide d'une seringue, à la partie inférieure d'une plaque de silice sur verre, 20 x 20 cm d'épaisseur 2 mm. La plaque est alors éluée de la manière habituelle, au benzène. On sépare ainsi dans l'ordre des vitesses d'élution décroissantes : le polymère de l'imine, le diastéréoisomère A, le diastéréoisomère B. La plaque est ensuite séchée, la silice est grattée et les diastéréoisomères récupérés par lavage sous argon de la silice au benzène et filtration. Le spectre I R des deux fractions est le même, sauf l'intensité relative de deux des raies carbonyles.

TABLEAU D'ENSEMBLE DES RESULTATS R M N *

	Ha	Hb	Hc	H d	H e	H f	$CH_2 = CH_2$
I	8,9 (t)	5,9 (q)	2,35 (s)	5,6 (q)	8,6 (d)	2,75 (s)	
II	9,22 (t)	6,65 (q)	6,15 (s)	5,7 (q)	8,25 (d)	2,7 (s)	
III	9,05 (t)	5,95 (q)	2,4 (s)	5,05 (q)	8,5 (d)	2,8 (s)	
IV	8,9 (/)	5,9 (/)	2,0 (s)	4,95 (/)	8,4 (/)	2,7 (s)	
V	8,6 (t)	5,4 (q)	2,85 (s)	3,9 (q)	7,65 **	2,45 (s)	
VI	8,65 (t)	5,5 (q)	2,5 (s)	4,1 (q)	8,2 (d)	2,5 (s)	
VII	8,8 (t)	5,7 (q)	2,25 (s)	4,3 (q)	8,05 (d)	2,6 (s)	5,45 (s)

* Mesuré dans CD Cl_3 (sauf IV et VI dans C_6D_6)

** Doublet dédoublé dans le racémique
Doublet simple avec l'imine D (-) ou L (+)

BIBLIOGRAPHIE

(1) J.C. FIAUD, H.B. KAGAN,
Tetrahedron, 1813 (1970).

(2) J.A. Mc CLEVERTY, G. WILKINSON,
Inorganic Synthesis VIII, 211 .

(3) R. CRAMER,
Inorg. Chem. 1, 722 (1962).

(4) M.S. KHARASCH, R.C. SEYLER, F.R. MAYO,
J. Am. Chem. Soc. 60, 882 (1938).

(5) J. CHATT, L.M. VENANZI,
J. Chem. Soc. 2 351 (1957).

(6) Mc NEVIN, W.M. GIDDINGS, A. FORIS,
Chem. and Ind. 557 (1958).

(7) A. YAMAMOTO et Coll.
J. Am. Chem. Soc. 87 , 4 652 (1965).

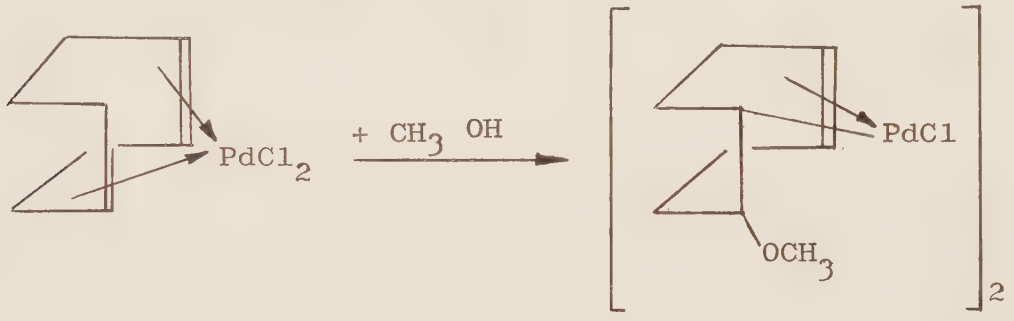
(8) D. SAVOSTIANOV,
Thèse - Faculté des Sciences - Paris.

Chapitre IV

SYNTHESE ASYMETRIQUE D' α-AMINO-ACIDES A PARTIR DES COMPLEXES DE L'IMINE GLYOXYLIQUE *

La complexation latérale sur les métaux de transition confère à la double liaison oléfinique une réactivité particulière illustrée par toute la catalyse de transformation des oléfines. Nous nous sommes proposés d'étudier ce qu'il en était pour la double liaison carbone-azote, à l'aide des complexes que nous venons de décrire.

On isole, par attaque nucléophile du complexe de l'imine avec le palladium, $Pd\,Cl_2\,(imine)_2$, les produits d'addition résultant de l'ouverture de la liaison imine. L'ammoniac, les amines primaires, le méthanol, le malonate d'éthyle sodé conduisent avec des rendements variables au produit de fixation du nucléophile sur l'atome de carbone de l'imine. Certaines de ces réactions sont à rapprocher de celles des oléfines. On sait, par exemple, que le méthanol réagit sur le cyclooctadiène-1,5 dichloropalladium selon le schéma :



On se trouve dans le cas de l'imine en présence de composés ayant le squelette d'amino-acides non "classiques", assez difficiles à caractériser dès que la réaction n'est pas quantitative. Il va de soi, et on l'a vérifié, que ces réactions ne se font pas par action directe sur l'imine. L'action des dérivés halogénés sur les complexes de l'imine avec le fer, ou le nickel, que nous décrivons en second lieu semble, par contre, particulière à la fonction imine. Elle constitue une synthèse originale et assez générale d' α-amino-acides classiques. Le radical du dérivé halogéné se trouve fixé sur l'atome de carbone de la liaison imine : le bromure de benzyle conduit à la phényl alanine, le bromacétate d'éthyle à l'acide aspartique, etc.. Seuls les dérivés halogénés activés semblent, au stade actuel, donner des rendements

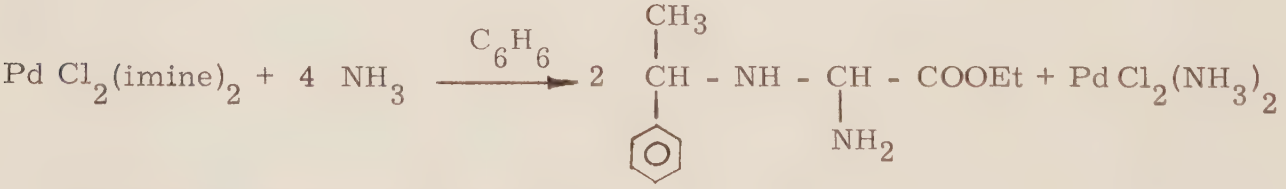
* Chem. Comm. 750 (1972).

chimiques convenables. L'iodure de méthyle, par exemple, ne nous a pas permis, avec le fer, d'isoler d'alanine . En partant de l'un des diastéréoisomères de $Fe(CO)_4$ (imine), dont nous avons décrit la séparation à la fin du chapitre précédent, la synthèse devient asymétrique. Les rendements optiques peuvent atteindre 95 % dans le meilleur des cas. L'influence de la température est considérable. Nous avons montré qu'on obtenait encore des rendements optiques appréciables par mélange direct du difer ennéacarbonyle, de l'imine optiquement active et du dérivé halogéné dans le solvant approprié : ceci est évidemment dû à l'induction asymétrique de complexation, pour autant que ce soit bien là la raison de la différence de rendement pour chacun des diastéréoisomères. (Voir les réserves faites au chapitre précédent).

On peut considérer, dans ces conditions, que le rendement optique est diminué d'environ 20 % par rapport à la réaction avec l'un des diastéréoisomères purs. La plupart de nos essais ont été conduits selon cette dernière méthode, en raison de sa plus grande rapidité, de la facilité aussi qu'elle procure pour suivre la réaction. En utilisant le diastéréoisomère B, le plus abondant, ou en opérant par mélange direct, ce qui revient au même, l'imine D, conduit à des amino-acides de configuration L, l'imine L fournissant inversement les acides D. Le mécanisme que nous proposons en fin de chapitre, rend compte de manière satisfaisante des phénomènes observés, en faisant une hypothèse raisonnable sur le sens d'attaque de l'halogénure sur l'imine dans le complexe intermédiaire, il permet d'attribuer une configuration absolue à chacun des diastéréoisomères A et B que les rayons X devraient permettre de vérifier directement.

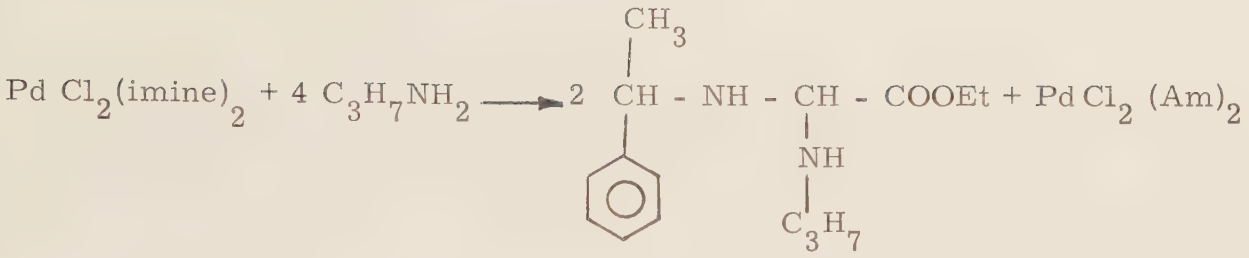
A - Attaque nucléophile du complexe palladium-imine

En faisant passer un courant d'ammoniac dans une solution benzènique de $Pd\,Cl_2\,(imine)_2$, on obtient en quelques minutes, à température ambiante une décoloration totale avec précipitation d'un solide blanc. La solution benzènique est filtrée et réduite sous vide. On récupère ainsi une huile jaune, identifiée par I R , R M N et spectrographie de masse, comme le produit d'addition de l'ammoniac sur la double liaison imine. Le solide blanc n'est autre que du diaminedichloropalladium.

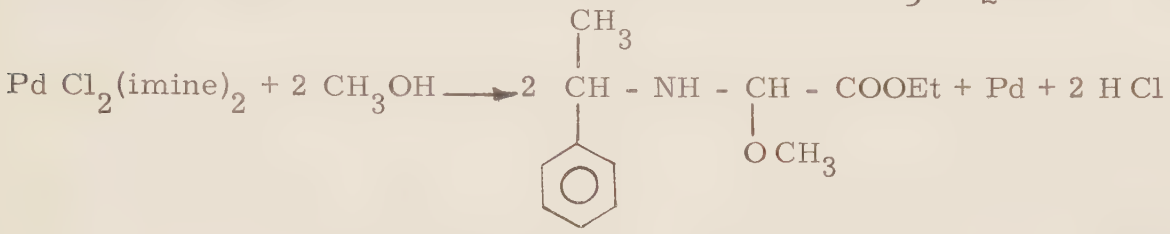


Le rendement est à peu près quantitatif.

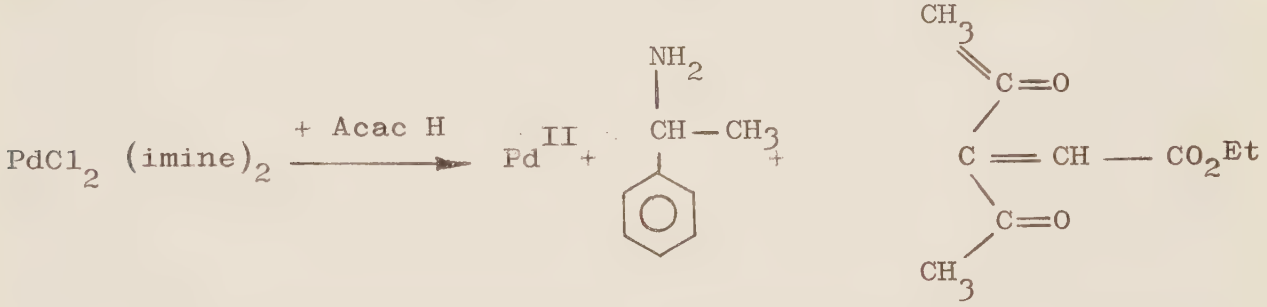
Une réaction analogue se fait en quelques heures avec la n-propylamine, toujours à température ambiante. Il est à noter que , là non plus, le palladium n'est pas réduit à l'état métallique , mais forme un complexe : $Pd\,Cl_2\,(amine)_2$. Le rendement est de l'ordre de 95 %.



En chauffant vers 50 - 60 °C, une suspension du même complexe dans le méthanol, on obtient par la même méthode, en cinq heures, le dérivé méthoxy substitué avec un rendement de 50 - 60 %. Le palladium, cette fois est réduit à l'état métallique. On opère en présence de $CO_3 Na_2$.

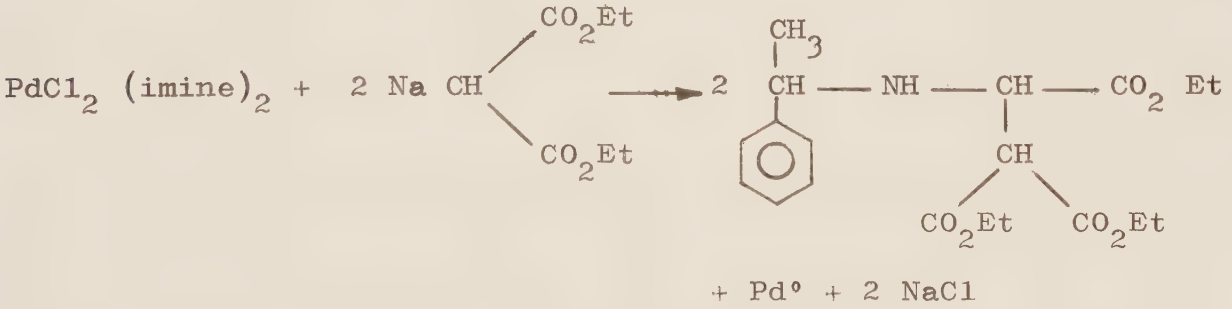


L'action de l'acétylacétone ne présente par contre guère d'intérêt ; il y a en effet coupure et non plus seulement ouverture de la double liaison :



Cette réaction est connue pour se faire directement par action de l'acétylacétone sur l'imine libre. Il y a certainement déplacement de l'imine par l'acétylacétone puis réaction ultérieure indépendamment du palladium.

Bien qu'elle ait été essentiellement étudiée par spectrographie de masse, l'action du malonate d'éthyle sodé semble conduire également, après hydrolyse, au produit d'addition. Le rendement ne dépasse pas 50 % à température ordinaire :



Toutes ces réactions étayent l'hypothèse de la complexation latérale de l'imine. Il suffit, par exemple, d'examiner la différence de réactivité avec le complexe du platine dans lequel l'imine est très certainement liée par le doublet de l'azote.

Nous n'avons pu mettre en évidence une réaction du formiate d'éthyle sur $Pd\,Cl_2\,(imine)_2$ à température ordinaire, en présence de carbonate de sodium. Les essais de synthèse d'un "hétéro-π-allyle" par chauffage de $Pd\,Cl_2\,(imine)_2$ en présence de carbonate de sodium ont également échoués.

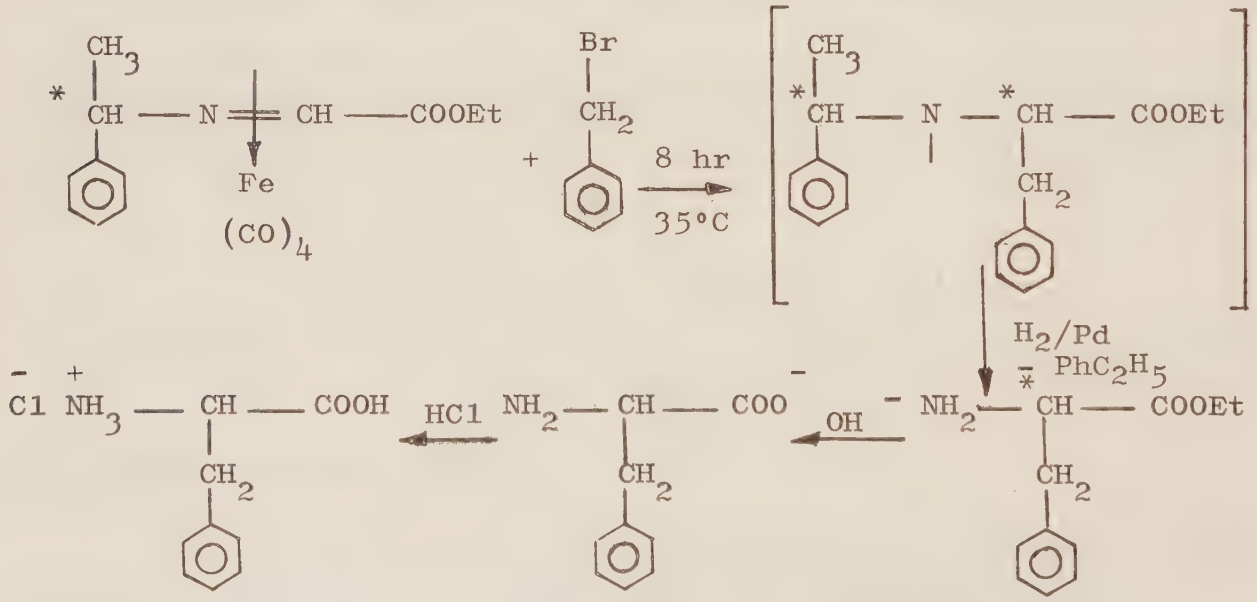
B - Action des dérivés halogénés sur l'imine complexée

Nos essais ont essentiellement porté sur le complexe du fer, $Fe\,(CO)_4\,(imine)$, qui semble le plus favorable à cette réaction.

1) - Synthèse à partir d'un diastéréoisomère pur

Nous avons toujours utilisé le diastéréoisomère B, facile à isoler en raison de son abondance.

On agite pendant huit heures à 35°C une solution du diastéréoisomère B de l'imine L (+), dans l'alcool éthylique, en présence d'un excès de bromure de benzyle. Il est difficile de juger de l'avancement de la réaction, l'aspect de la solution changeant peu au cours de la manipulation. La solution est ensuite hydrogénolysée pendant douze heures par du palladium sur charbon sous 20 bars d'hydrogène. L'ester éthylique de la phénylalanine ainsi obtenu est alors purifié et dégradé en amino-acide par le traitement que nous détaillons dans la partie expérimentale : saponification, élimination des produits organiques, acidification, élimination des sels minéraux, puis passage du chlorhydrate sur résine échangeuse d'ions. La D-phénylalanine est recouvrée en fin de traitement avec un rendement chimique de 53 %. Le rendement optique atteint 77 %. L'ensemble de la synthèse peut donc s'écrire, sans approfondir le stade initial sur lequel nous reviendrons :



La température joue un rôle primordial, d'elle dépendent à la fois, la vitesse de réaction, le rendement chimique et le rendement optique comme en témoigne le tableau suivant :

Température	35°C	50°C	80°C	150°C
Rendement chimique	53 %	52 %	80 %	100 %
Rendement optique	77 %	50 %	8 %	0

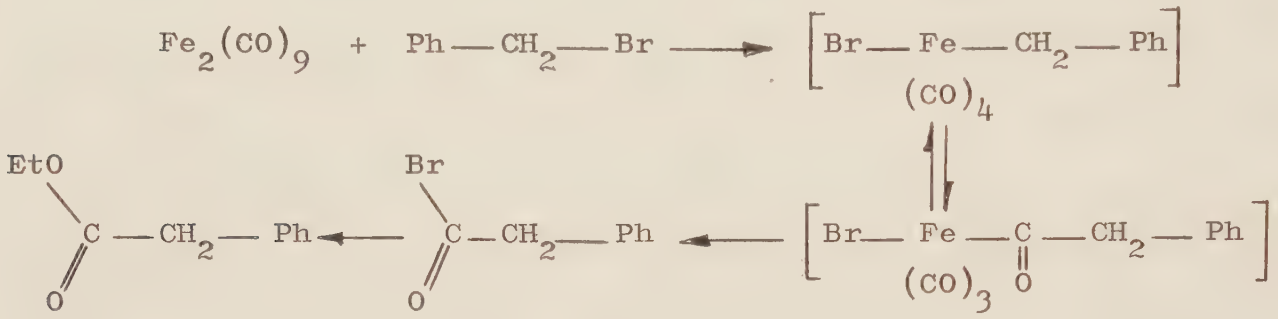
En dessous de 35 °C, la vitesse de la réaction devient pratiquement nulle.

L'action du chlorure d'acétyle, $CH_3\,CO\,Cl$, a également été étudiée sur le diastéréoisomère B pur, pour éviter une éventuelle réaction directe entre l'imine libre et le chlorure d'acide. La réaction se fait dans le pentane, (le chlorure d'acétyle réagit sur l'alcool éthylique), à température ordinaire en quelques heures. On n'utilise qu'un faible excès de chlorure par rapport à la stoechiométrie. La solution est ensuite réduite sous vide, hydrogénolysée dans l'éthanol et traitée comme précédemment. On récupère ainsi, à côté de la thréonine attendue, une certaine quantité d'alanine identifiée par chromatographie en phase liquide. La proportion d'alanine est variable et représente en moyenne 10 à 20 % du total. Les rendements chimiques et optiques (respectivement 38 % et 37,5 %) calculés par rapport à la L-thréonine pure n'ont alors pas de sens et sont certainement inférieurs aux chiffres réels. Le pouvoir rotatoire, dans l'eau, de la L-alanine est quinze fois plus faible, et de signe contraire, que celui de la L-thréonine. Nous suggèrons pour expliquer la présence de l'alanine, une décarbonylation du complexe acyle intermédiaire, auquel fait appel le mécanisme détaillée à la fin du chapitre.

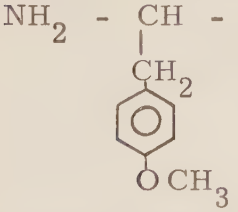
2) - Synthèse par mélange direct

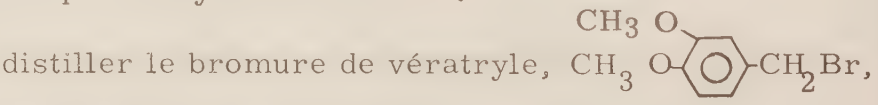
On introduit successivement dans un ballon le difer ennéacarbonyle, l'imine glyoxylique D (-) en solution dans le benzène puis, après dix minutes d'agitation à température ordinaire, la solution de bromure de benzyle dans l'éthanol. On agite la suspension pendant 10 heures à 35 °C. Il est possible de suivre la réaction par la dissolution progressive du $Fe_2(CO)_9$ dans le milieu. La solution est alors hydrogénolysée et traitée comme précédemment. Le rendement chimique est de 7 % par rapport à l'imine de départ, soit 50 % environ par rapport au diastéréoisomère pur qu'on aurait pu isoler à partir de la même quantité d'imine. Il n'y a donc pas de perte, ni de gain à ce point de vue, par rapport à la méthode précédente. Le rendement optique est par contre inférieur : 53 %, soit une perte de l'ordre de 20 %. La présence de L-phénylalanine a été confirmée par trois voies différentes : analyse élémentaire, chromatographie automatique en phase liquide et

chromatographie en phase vapeur de l'ester éthylique N-trifluoracétylé de la phénylalanine. Nous avons pu mettre en évidence, par ce dernier moyen, à côté de la phénylalanine une petite quantité de phénylacétate d'éthyle. Il s'agit d'une réaction annexe du bromure de benzyle sur le fer carbonyle, avec insertion d'un CO sur le complexe intermédiaire et équilibre avec le bromure d'acide correspondant, selon le schéma :

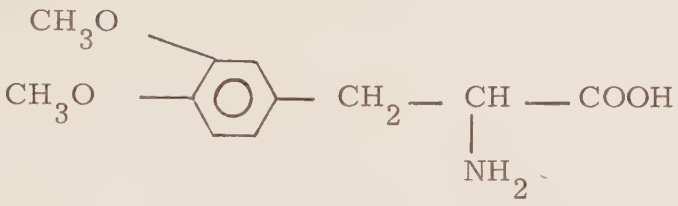


Cette réaction est en général peu importante quand le rendement en amino-acide est correct ; elle devient prépondérante, quand, pour une raison quelconque, on n'obtient pas d'amino-acide (cas de l'imine menthylique évoqué plus loin). En quinze heures à 35 °C, l'imine L conduit à la phénylalanine D. Le rendement chimique est de 15 % dans ces conditions, soit sensiblement 100 % par rapport au complexe qui se serait formé en l'absence de bromure de benzyle. La pureté optique atteint 42 %. L'emploi de l'iodure de benzyle permet d'effectuer la synthèse à température ordinaire : le rendement optique est cependant inférieur, contrairement à ce que l'on aurait pu attendre, à celui obtenu avec le bromure à 35 °C : 40,5 %. Le rendement chimique atteint 13,5 %, soit 90 % par rapport au complexe; dans ce dernier cas, Signalons enfin que le triferdodécacarbonyle $Fe_3(CO)_{12}$ conduit, toujours à 35 °C, à de petites quantités de phénylalanine.

Le bromure d'anisyle, préparé à partir de l'alcool correspondant, conduit en huit heures à 35 °C à l'O-méthyltyrosine :  . Le rendement chimique est de 28 %, par rapport à l'imine de départ, et le rendement optique est quasiment quantitatif (95 %). L'identité de l'O-méthyltyrosine, qui est encore de configuration L à partir de l'imine D, est confirmée par analyse élémentaire.

Nous n'avons pas pu distiller le bromure de vératryle,  , préparé par action de l'acide bromhydrique sur l'alcool correspondant. Toutefois, en utilisant le bromure brut, on isole dans les conditions habituelles,

la O, O'-diméthyl, DOPA (diméthoxy-3,4 phénylalanine),



Le rendement chimique atteint 50 % environ. Le pouvoir rotatoire, au départ de l'imine D, $\left[\alpha\right]_D^{25}$ est trouvé égal à - 29°. Nous n'avons pas trouvé dans la littérature de valeurs de $\left[\alpha\right]$, ce qui aurait permis d'évaluer le rendement optique. L'accord avec l'analyse élémentaire théorique est satisfaisant, sauf en ce qui concerne l'azote.

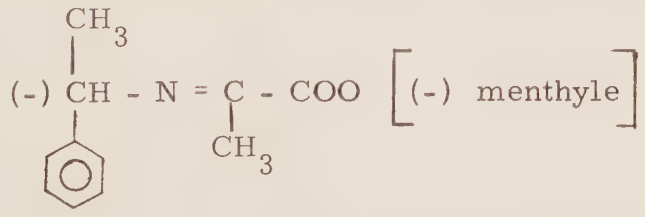
Le bromacétate d'éthyle, Br - CH_2 - COO CH_2 CH_3, réagit dans les mêmes conditions. On obtient, en huit heures à 35°C, et après le traitement habituel, de l'acide aspartique. Le rendement chimique atteint 28 %, le rendement optique 78 %. La présence d'acide aspartique est confirmée par chromatographie en phase liquide et par analyse élémentaire.

Nous n'avons pas pu caractériser les produits d'addition du bromure d'allyle et de l'éthylchlorométhyléther dans les mêmes conditions. Les analyses élémentaires, seul moyen d'identification pour les amino-acides non classiques, ne sont pas satisfaisantes, bien qu'il y ait apparemment réaction.

Le bromure d'isopropyle, le bromure d'isobutyle, le bromo-2 butane ne réagissent pas même par chauffage à 150 °C. Le bromo-3 propionate d'éthyle ne conduit qu'à des traces d'acide glutamique. On a pu mettre en évidence, dans le cas de l'iodure de méthyle, de petites quantités d'acétate d'éthyle (formé par le même mécanisme que le phénylacétate d'éthyle dans le cas du bromure de benzyle), quand la réaction est conduite dans l'alcool éthylique. On n'obtient par contre pas d'alanine, même en opérant en l'absence d'éthanol.

3)- Autres imines

Il semblait intéressant d'étudier le comportement d'autres imines de structure voisine. Nous avons synthétisé dans ce but l'imine pyruvique :



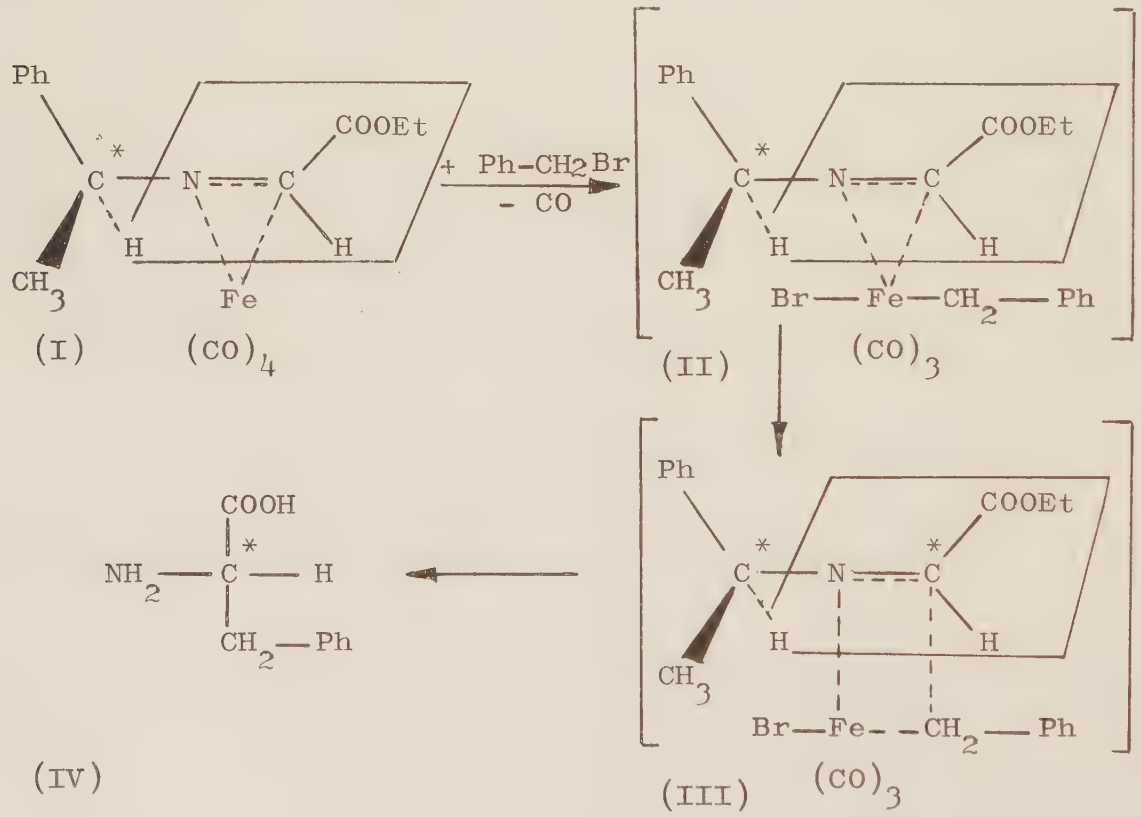
utilisée (mais non isolée) par Harada (1), dont on trouvera les caractéristiques physiques dans la partie expérimentale et l'imine :

initialement destinée à évaluer

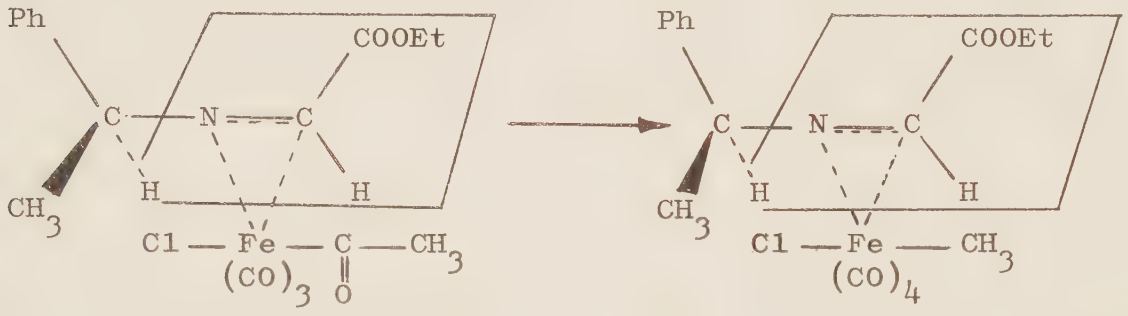
séparement le pouvoir inducteur du groupe menthyle par rapport à l' α-méthylbenzylamine. De façon surprenante, aucune de ces deux imines ne réagit de manière satisfaisante avec le bromure de benzyle à 35 °C : le solide obtenu à partir de l'imine d'Harada n'a pas de pouvoir rotatoire et son analyse élémentaire ne correspond pas à l' α-méthylphénylalanine attendue. La seconde imine ne conduit qu'à des traces de phénylalanine. Ces mauvais résultats sont à rapprocher de l'impossibilité où nous nous sommes trouvés d'isoler les complexes $Fe(CO)_4$ (imine) correspondants, bien qu'il y ait apparemment réaction, le difer ennéacarbonyle se dissolvant normalement à température ordinaire dans une solution benzènique de l'imine.

4)- Mécanisme proposé et discussion

Il semble raisonnable d'admettre que le premier stade de la réaction est une addition oxydante du dérivé halogéné sur la molécule du complexe, avec formation d'une liaison fer-brome et d'un complexe σ-alkyle. Ce schéma réactionnel est assez classique. Il intervient dans d'autres réactions des dérivés halogénés sur le fer, réaction de couplages (2) par exemple et nous y avons déjà fait appel pour justifier la présence de phénylacétate d'éthyle dans le cas du bromure de benzyle. Dans ces conditions, l'attaque de la double liaison carbone-azote se fera, par rapport au plan contenant la liaison imine, du côté du fer. La réaction peut alors s'écrire dans le cas de l'imine D (-), et sous réserve de l'hypothèse ci-dessus :



Partant d'une imine D, on aboutit donc à la phénylalanine L avec le schéma représenté. Or, c'est précisément ce qu'on a constaté expérimentalement : il faut donc admettre que le diastéréoisomère B, qu'on a toujours utilisé, possède effectivement la configuration absolue représentée. Une confirmation de cette attribution par une étude aux rayons X, que nous n'avons pas entreprise dans le cadre de ce travail, prouverait, du même coup, l'exactitude du mécanisme d'attaque sur la double liaison. La décarbonylation, que nous avons postulée dans la réaction du chlorure d'acétyle, interviendrait au stade de l'intermédiaire (II), ou entre les intermédiaires (II) et (III) :



(II) (II')

On sait qu'il s'agit en réalité d'une migration du méthyle. Ainsi se justifie la présence d'alanine à côté de la thréonine attendue. Il ne nous a pas été possible d'isoler l'intermédiaire (III) pur. Son existence est toutefois supportée par le dégagement d'oxyde de carbone au cours de la synthèse et la disparition simultanée de l'une des quatre raies carbonyles du complexe de départ (à 1 960 cm^{-1}).

Nous avons pu, par ailleurs, prouver sans équivoque l'existence de liaisons fer-brome et isoler, par extraction à l'eau, de faibles quantités de bromure ferreux. Ce dernier point explique que le dégagement d'oxyde de carbone mesuré, soit supérieur à ce que l'on attendait (environ 2,5 CO par atome de fer à 80 °C et pour un rapport Fe/Br CH_2 - Ph = 1/2). Le seul doute qui subsiste concerne donc la liaison fer-azote : véritable liaison nitrure ou coordination par le doublet, d'une part, détachement de l'imine du fer au cours de la réaction ou seulement pendant l'hydrogénolyse, d'autre part. Nous n'avons a aucun moment pu mettre en évidence, par I R, la présence de liaisons N - H avant l'hydrogénolyse, mais cela ne semble pas suffisant pour écarter une liaison par le doublet. L'influence considérable de la température sur le rendement optique de la synthèse est étonnante. Nous avons étudié l'hypothèse d'une épimérisation par chauffage du diastéréoisomère de départ en solution dans l'alcool. Cette hypothèse semble à exclure, au moins dans la plage de température envisagée (30 - 80 °C). La seule variation de pouvoir rotatoire constatée reste très faible (- 8 - 10 %) et est reversible. Nous l'avons attribuée à une simple dilatation du solvant.

On sait que les différentes étapes du traitement destiné à conduire aux amino-acides libres peuvent, en l'absence de précautions, être à l'origine

d'un enrichissement en l'un ou l'autre des énantiomères : le pouvoir rotatoire final ne mesure plus alors le rendement optique de la synthèse. Il nous a donc paru intéressant de rassembler quelques remarques qui tendent à prouver que les résultats obtenus sont bien significatifs, essentiellement en ce qui concerne les pouvoirs rotatoires. L'hydrogénolyse des diastéréoisomères qui est l'étape cruciale conduite pendant douze heures sous 20 bars d'hydrogène, en présence d'une forte quantité de catalyseur ($>1,0$ g) est certainement quantitative : ces conditions sont en effet notablement plus énergiques que celles de la littérature, et d'autre part, les rendements chimiques de certaines synthèses atteignent, nous l'avons vu, 100 %. Une hydrogénolyse sélective semble donc à écarter. La saponification en présence d'un gros excès de soude, porte sur des énantiomères et ne devrait donc pas provoquer d'enrichissement. Une saponification incomplète diminuerait simplement le rendement chimique. Le reste du traitement est classique. Le fait, que certains de nos essais conduisent à des pouvoirs rotatoires nuls, semble d'ailleurs la meilleure preuve de l'absence d'enrichissement au cours du traitement.

5) - Métaux autres que le fer

Nous avons étudié la réaction du bromure de benzyle sur les complexes de l'imine avec le nickel, le cuivre et le manganèse décrits au chapitre précédent.

a) - Nickel et cobalt

On agite douze heures à température ordinaire une suspension de bis-cyclooctadiène-1,5 nickel dans l'éther en présence d'imine glyoxylique. La solution est alors évaporée sous vide. On reprend le résidu par un excès de bromure de benzyle en solution éthanolique. Après dix heures d'agitation à température ambiante, la solution est vert foncé. On hydrogénolyse alors sur palladium et on traite comme précédemment pour obtenir les amino-acides libres. La présence de phénylalanine a été prouvée par chromatographie en phase liquide et par chromatographie en phase gazeuse de l'ester éthylique N-trifluoracétylé. La réaction ne conduit qu'à de faibles quantités de phénylalanine, on peut considérer que le rendement chimique est en moyenne divisé par dix par rapport au cas du fer, ce qui représente un rendement de moins de 1 % par rapport à l'imine engagée. Le rendement optique n'a pas été mesuré. Cette synthèse, ne semble par surcroît, guère reproductible. La quantité de phénylalanine obtenue varie, pour des essais conduits dans les mêmes conditions, dans des proportions de un à trois. On a détecté également, à plusieurs reprises la présence, en quantité appréciable, d'un autre amino-acide non identifié, éluant par C P L au voisinage de l'alanine.

Par action de l'imine dans le benzène sur le (π -cyclooctényl) (cyclooctadiène-1,5) cobalt, puis addition d'une solution éthanolique de bromure de benzyle à température ambiante, on n'a pu déceler après le traitement usuel que des traces de phénylalanine.

b)- Cuivre et manganèse

L'action du bromure de benzyle dans l'éthanol sur les complexes $\left[Cu\ Cl\ (imine)\right]_n$ et $\left[Mn\ (imine)\right]_n$ à température ambiante ne conduit à aucun autre amino-acide que la glycine de l'imine de départ.

c) - Palladium

L'action du bromure de benzyle dans l'éthanol sur $Pd\ Cl_2\ (imine)_2$ (préparé in situ par mélange de l'imine et de $Pd\ Cl_2\ (C_6H_5\ CN)_2$) à 60 °C ne fournit pas de phénylalanine.

PARTIE EXPERIMENTALE

Tous les essais ont été faits sous atmosphère inerte d'argon. Les spectres I R, en masse sauf mention spéciale, ont été enregistrés sur des appareils Perkin Elmer type 21 ou 457. L'appareil R M N est du type Varian Associates de 60 M Hz, le spectrographe de masse est un M.S. 12. L'analyse des amino-acides par chromatographie en phase liquide a été réalisée sur un appareil automatique Carlo Erba type 3 A 27 , avec détecteur colorimétrique par complexation à la ninhydrine. Les dérivés trifluoracétyles des esters éthyliques d'amino-acides ont été étudiés sur une chromatographie en phase vapeur (Intersmat I G C 12 M L à catharomètre), le gaz vecteur étant l'hélium. Les caractéristiques de la colonne utilisée sont les suivantes :

Colonne O V 17 l = 2m ϕ = 1/8 pouce (garnissage 1% sur chromosorb GAW)

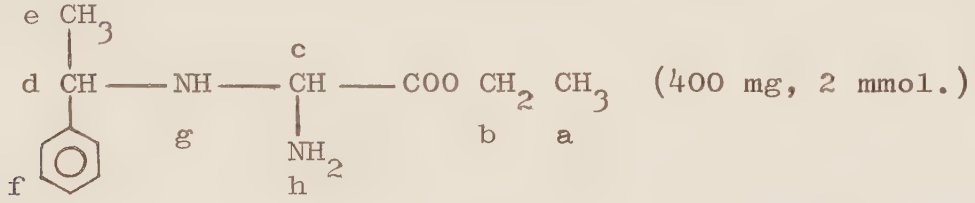
t injecteur : 230 °C t détecteur = 255 °C

Programmation de la température du four : to = 70 °C, tf = 270 °C, v = 6 °C/mn

Les analyses centesimales proviennent du service analytique de l'I.F.P.

Attaque nucléophile de $Pd\,Cl_2\,(imine)_2$

On fait passer un courant d'ammoniac pendant dix minutes, à température ambiante, dans une solution de 0,6 g (1,1 mmol.) de $Pd\,Cl_2(imine)_2$ dans 10 cm^3 de benzène sec (D = 150 cm^3/mn). La solution est ensuite filtrée pour éliminer le précipité de $Pd\,Cl_2\,(NH_3)_2$ et tirée sous vide. On récupère une huile légèrement jaune identifiée comme :



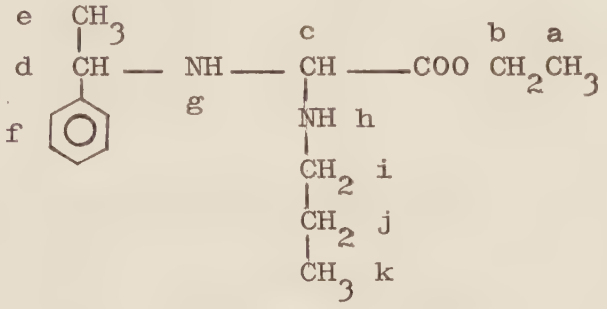
(400 mg, 2 mmol.)

I R (cm^{-1}) 3 330 (m), 2 980 (s), 1 735 (s), 1 605 (m) 1 195 (s), 1 110 (m), 1 030 (m), 765 (m), 700 (s).

RMN (C6D6)* τa = 9 ppm (t), τb = 6 ppm (q), τc et τd = 5,5 à 6 ppm (deux multiplets superposés), τe = 8,75 ppm (d), τf = 2,68 ppm (s), τg et τh 8,3 à 8,6 ppm (deux multiplets superposés).

Spectre de masse : 106, 120, 132, 160, 176, 204, 205, 221, 222, 223.

On agite à température ordinaire, pendant huit heures, une solution de 0,6 g (1,1 mmol.) de $PdCl_2$ (imine)$_2$ avec 0,5 g (9 mmol.) de n-propylamine dans 10 cm^3 de benzène sec. La solution est ensuite filtrée et réduite sous vide. On récupère une huile jaune de formule :

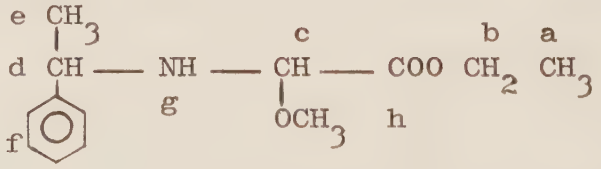


(400 mg, 1,6 mmol.)

IR (cm^{-1}) 3 330 (m), 2 960 (s), 1 735 (s), 1 640 (w), 1 600 (w), 1 190 (s), 1110 (m), 1 025 (m), 760 (m), 700 (s).

RMN (C6D6)* τa = 9,2 ppm(t), τb = 6,2 ppm (m), τc = 6,7 ppm(q) τd = 6,3 ppm, τe = 8,8 ppm (d), τf = 2,75 ppm (s), τg et τh 8,2 à 8,4 ppm (deux multiplets superposés), τi = 7,5 ppm (q), τj = 9,2 ppm, τk = 9,3 ppm (/)

On chauffe pendant cinq heures à 50 - 60 °C, une solution de 0,6 g (1,1 mmol.) de $PdCl_2$ (imine)$_2$ dans 20 cm^3 de méthanol. Le méthanol est ensuite évaporé sous vide. La solution est reprise au pentane, filtrée pour éliminer le palladium métallique et évaporée sous vide. On récupère une huile de formule :



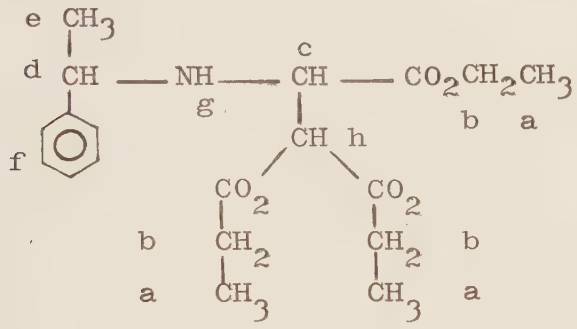
(200 mg, 0,95 mmole). La réaction se fait en présence de CO_3Na_2

* τTMS = 10

IR (cm^{-1}) 3 230 (m), 2 980 (m), 1 750 (s), 1 280 (m), 1200 (m), 1 090 (s), 1 025 (m), 760 (m), 700 (s).

RMN (C_6D_6)* τ_a = 9,2 ppm (t), τ_b = 6,1 ppm (q), τ_c et τ_d = 6 ppm (multiplets superposés), τ_e = 8,55 ppm (d), τ_f = 2,9 ppm (s), τ_g (non identifié dans le massif des protons aliphatiques), τ_h = 6,82 ppm (s)

On agite à température ambiante, pendant cinq heures, une suspension de 0,6 g (1,1 mmol.) de $PdCl_2$ (imine)$_2$ dans l'éther, en présence d'un léger défaut de malonate d'éthyle sodé, préparé par action directe du sodium métallique sur le malonate. La solution est ensuite hydrolysée, reprise au pentane et amenée à sec. On récupère une huile, contenant de l'imine non réagie et le produit d'addition :



(400 mg, 1 mmol.)

IR (cm^{-1}) 3 460 (m), 2 980 (s), 1 740 (s), 1 370 (m), 1330 (m), 1 270 (w), 1 150 (m), 1 030 (s).

RMN (C_6D_6) * τ_a = 8,95 ppm (2 triplets superposés), τ_b = 5,9 ppm (deux quadruplets superposés), τ_c non identifié, τ_d = 5,45 ppm (q), τ_e = 8,6 ppm (d), τ_f = 2,7 ppm (s), τ_g = 8,1 ppm (m), τ_h = 6,7 ppm (s)

Spectre de masse : 160, 176, 188, 192, 199, 204, 205, 211, 212, 239, 240, 245, 266, 285, 292, 312, 331, 358, 359, 360, 361.

* τTMS = 10

Action des dérivés halogénés

1)- Synthèse à partir du diastéréoisomère B

On chauffe à 35 °C pendant huit heures, une solution de 230 mg (0,6 mmol.) du diastéréoisomère B , $Fe(CO)_4$ (imine), de l'imine L (+) et 2 cm^3 de bromure de benzyle dans 6 cm^3 d'éthanol absolu. La solution est ensuite additionnée de 15 cm^3 d'éthanol et hydrogénolysée pendant douze heures sous 20 bars d'hydrogène par 1 g de palladium sur charbon. Le catalyseur est éliminé par filtration et la solution est reprise par 50 cm^3 de soude à 10 %. On laisse reposer pendant une journée et l'on filtre les hydroxydes de fer insolubles. Après addition de 100 cm^3 d'eau, la solution est extraite par 2 x 50 cm^3 d'éther pour éliminer les produits organiques, puis acidifiée par 50 cm^3 d'acide chlorhydrique à 30 %. La solution est amenée à sec par chauffage vers 50 - 60 °C sous vide. Le résidu est repris par 40cm^3 d'alcool absolu et filtré pour éliminer les sels minéraux. La solution est à nouveau amenée à sec sous pression réduite. Le résidu est repris par le minimum d'eau distillée, filtré et introduit sur une colonne 2 x 20 cm de résine Amberlite I R 120 sous forme H^+. La colonne est abondamment lavée par plusieurs centaines de cm^3 d'eau, puis l'amino-acide est élué par une solution d'ammoniaque N - . Par évaporation sous pression réduite, sans que la température dépasse 30°C, on récupère 54 mg (0,33 mmole) de solide incolore. Le pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{25}$ mesuré dans l'eau (c = 18 mg/cm^3) est trouvé à + 26 °, soit un rendement optique de 77 %. Les essais à plus haute température sont conduits dans les mêmes conditions, mais en utilisant un "grignard" métallique au lieu d'un ballon de verre. La présence de la phénylalanine est confirmée par chromatographie liquide avec une quantité de glycine atteignant 15 % dans les cas défavorables.

Analyse élementaire		C %	H %	N %
Calculé :		65,5	6,5	8,2
	Exp.	65,06	6,56	8,0

On ajoute en quatre fractions égales, en deux heures environ, 400 µl (5 mmol.) de chlorure d'acétyle à une solution de 300 mg (0,83 mmol.) du diastéréoisomère B, $Fe(CO)_4$ (imine), de l'imine D (-) dans 20 cm^3 de pentane. On laisse la réaction se poursuivre dix heures. La solution est évaporée sous vide, reprise à l'éthanol et traitée de la manière habituelle. On obtient 45 mg d'un solide ayant un pouvoir rotatoire : $[\alpha]_D^{25}$ = - 11,7 °. On identifie par chromatographie en phase liquide un mélange thréonine/alanine (rapport thréonine/alanine de l'ordre de 4). Il semble, sur plusieurs essais, que la valeur de ce rapport puisse varier dans des proportions importantes, en fonction de la température en particulier.

2)- Synthèse par mélange direct

On place dans une ampoule de 30 cm^3, 2g de $Fe_2(CO)_9$ (5,5 mmol.) 1 g d'imine glyoxylique D (5 mmole) et 5 cm^3 de benzène. Après dix minutes d'agitation à température ordinaire, on ajoute une solution de 2cm^3 de bromure de benzyle dans 5 cm^3 d'alcool éthylique absolu et l'on porte à 35°C pendant 20 heures. La solution est hydrogénolysée et séparée par moitié. La première fraction subit le traitement habituel : on isole ainsi 33 mg de L-phénylalanine dont le pouvoir rotatoire dans la soude 0,5 N (c= 17,1 mg/ml) est trouvé égal à $[\alpha]_D^{25}$ = - 26,3 ° (Rendement optique 54 %) et dans l'eau (c = 4,5 mg/ml) à $[\alpha]_D^{25}$ = - 18,5 ° (Rendement optique 53 %). Le rendement chimique déduit de cette méthode est donc de 8 % par rapport à l'imine de départ. La deuxième fraction est évaporée à sec, reprise par 3cm^3 de chlorure de méthylène et 1,2 cm^3 d'anhydride trifluoracétique. Le mélange est porté à 150 °C pendant quelques minutes en ampoule scellée. Le pic caractéristique de la phénylalanine est identifié, en C P V sur colonne O V 17, par mélange avec un échantillon de référence. En se servant de biphényle comme étalon interne, on dose 57 mg d'amino-acide pur total. Le rendement chimique de 7 %, soit sensiblement 50 % par rapport au complexe équivalent, recoupe de façon satisfaisante la valeur précédente. Ce chromatogramme permet également de détecter le phénylacétate d'éthyle dont on a parlé. Lors du traitement habituel, ce phénylacétate d'éthyle est extrait par l'éther, où nous avons pu le caractériser par C P V. Les conditions opératoires sont les mêmes pour l'imine L ou pour l'iodure de benzyle (sauf la température dans ce dernier cas).

On agite pendant huit heures à 35°C un mélange de 2 g de $Fe_2(CO)_9$, 1g d'imine glyoxylique D dans 5 cm^3 de benzène, 2,5 cm^3 de bromure d'anisyle dans 8 cm^3 d'éthanol absolu. Après le traitement habituel, on isole 266 mg de solide blanc, $[\alpha]_{546}^{15}$ = - 21 ° (H Cl N, 5 %).

Analyse élémentaire du chlorhydrate	C %	H %	N %
Calculé :	52	6,1	6,1
Exp.	54,5	6,0	6,3

Le rapport C/H/N expérimental étant correct, les valeurs un peu fortes sont sans doute attribuables à une légère décomposition du chlorhydrate.

On agite huit heures à 35 °C 2g $Fe_2(CO)_9$, 1 g d'imine D dans 5 cm^3 de benzène puis 2,5 g de bromure de vératryle (non isolé) dans 8 cm^3 d'alcool éthylique. Après le traitement habituel, on obtient 542 mg de solide blanc $[\alpha]_D^{25}$ = - 29 ° (H_2O, C = 60 mg/ml).

Analyse élémentaire		C %	H %	N %
Calculé :		58,7	6,7	6,5
	Exp.	58	6,7	8,5

On agite huit heures à 35 °C, 2g $Fe_2(CO)_9$, 1g d'imine glyoxylique D , puis $3cm^3$ de bromacétate d'éthyle dans $8cm^3$ d'alcool. Après le traitement habituel on récupère 155 g d'un solide transparent $[\alpha]_D^{25} = +19,4°$ (H Cl 5 N, C = 30 mg/ml). La chromatographie en phase liquide détecte 5 % de glycine restante :

Analyse élémentaire		C %	H %	N %
Calculé :		36	5,2	10,5
	Exp.	36,1	5,3	10,3

3) - Autres imines

L'imine pyruvique (-) Ph CH (CH_3) - N = C (CH_3)- COO [(-) menthyle] se prépare par mélange dans le benzène du pyruvate de (-) menthyle et de la D (-) α-méthyl benzylamine à température ambiante. Le benzène est séché au sulfate de sodium, puis évaporé sous vide. L'imine distille vers 157 - 160 °C sous 10^{-2} mmHg. Le rendement est de l'ordre de 30 à 40 %. L'imine possède les caractéristiques suivantes :

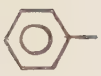
$$n_D^{17} = 1,5143$$

$$[\alpha]_D^{25} = - 60 ° \text{ (1 \% dans le benzène)}$$

Analyse élémentaire		C %	H %	N %
Calculé		76,5	9,4	4,25
	Exp.	75,5	9,4	4,3

Spectre I R 3 060 (w), 3 030 (w), 2 960 (s), 2 920 (s), 2 870 (s), 1 710 (s), 1 655 (m), 1 600 (w), 1 590 (m), 1 500 (m), 1 340 (m), 1 160 (m), 1 090 (w), 1 030 (w), 960 (w), 910 (w), 760 (s), 700 (s).

On a vérifié par R M N la présence du nombre correct de protons sans interprétation complète en raison de la multitude de pics.

L'imine  $CH_2 - N = \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} - COO$ [(-) menthyle] se prépare de façon analogue $n_D^{14} = 1,5203$

$[\alpha]_D^{25} = -40,5°$ (1 % dans le benzène)

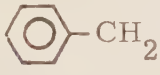
L'imine $CH_2 - N = CH - COO$[(-) menthyle] possède les caractéristiques $n_D^{11} = 1,5048$

$[\alpha]_D^{25} = -39,6°$ (1 % dans le benzène).

CONCLUSION

Parmi les multiples perspectives, que nous ne détaillerons pas, offertes au stade actuel pour la poursuite de ce travail, la plus importante consiste évidemment à essayer de passer d'une réaction stoechiométrique à une réaction catalytique : c'est à cette seule condition que la synthèse d'amino-acides peut devenir pratiquement intéressante. On ne peut, sans changement, espérer rendre catalytique l'action des dérivés halogénés dans la mesure où elle entraîne l'oxydation du fer au cours de la réaction. L'influence d'un agent réducteur, qui devrait régénérer le fer (O) dans le milieu réactionnel, n'a pas été étudiée. Cette voie semble assez problèmatique en raison de la stabilité des halogénures de fer formés. Le remplacement, encore purement hypothétique, des dérivés halogénés par les alcools, aldéhydes ...(seuls ou en présence d'hydracides H X) constituerait un pas important dans la voie d'un mécanisme catalytique. Il permettrait en outre, un accès simplifié à une grande variété de substituants.

Les efforts doivent, dans le même temps, tendre à faire passer le centre d'induction asymétrique du coordinat au métal ; on peut très bien concevoir en effet, que la même induction asymétrique de complexation puisse être obtenue par action d'une imine optiquement neutre :

( par exemple) sur un complexe métallique comportant un coordinat optiquement actif : phosphine, amine ... selon la méthode usuellement employée avec les oléfines. La consommation en espèce optiquement active, actuellement prohibitive, serait ainsi très diminuée , dans le cas où la réaction deviendrait catalytique. L'utilisation de l'imine-ester menthylique, également acceptable de ce point de vue, le menthol étant récupéré lors du traitement, ne donne pas pour le moment de résultats encourageants.

BIBLIOGRAPHIE

(1) K. MATSUMOTO, K. HARADA
J. Org. Chem. 31, 1956 (1966)

(2) I. RHEE et Coll.
Bull. Chem. Soc. Japan 41, 1 417 (1968)

Vu et approuvé

Paris, le 27 novembre 1972

Le Président de l'Université de Paris VI